



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS
DA VIDA E DA NATUREZA (ILACVN)
ENGENHARIA FÍSICA**

Estudo das propriedades elétricas do $CaCu_3Ti_4O_{12}$ com adição de nióbio (Nb)

Bárbara da Silva Lima

**Foz do Iguaçu
2024**



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS
DA VIDA E DA NATUREZA (ILACVN)
ENGENHARIA FÍSICA**

Estudo das propriedades elétricas do $CaCu_3Ti_4O_{12}$ com adição de nióbio (Nb)

Bárbara da Silva Lima

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza como requisito parcial à obtenção ao título de Bacharel em Engenharia Física

Orientador: Prof. Dr. Johan A. C. Suárez
Coorientador: Prof. Dr. Raphael F. I. Gomes

Foz do Iguaçu
2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela força e determinação que me foi dada, permitindo que eu realizasse um sonho há muito nascido, de cursar Engenharia Física.

Agradeço a minha família, meus pais, Maria de Lourdes e Carlos e minha irmã Camille por sempre me apoiarem nessa caminhada.

Agradeço a minha amiga Sara, por nunca ter soltado minha mão, e mostrado que apesar da distância algumas amizades há muito tempo nascidas podem durar uma vida toda.

Agradeço a meus amigos Marhlon e Gabriel, por terem tornado meus dias mais leves, pelas risadas e conversas, apoiando na alegria e também na dificuldade.

Agradeço a meu coorientador Raphael Fortes por ter aberto meus olhos para as diversas oportunidades ofertadas ao decorrer dessa caminhada, por incentivar sempre o estudo e comprometimento, mas também por lembrar que distrações e brincadeiras são essenciais.

Por fim, agradeço ao meu orientador professor Johan Suarez, por ter aceitado trilhar essa última etapa comigo, apoiando nos erros e nos acertos e mostrando que algo não sair como planejado, não significa que está errado.

*Bibliotecas estão cheias de ideias,
talvez seja a mais poderosa e perigosa
de todas as armas.*
MAAS, S. TRONO DE VIDRO.

Lima, Bárbara. **Estudo das propriedades elétricas do $CaCu_3Ti_4O_{12}$ com adição de nióbio (Nb)**. 66 páginas. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Física) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

Resumo

O titanato de cobre cálcio (CCTO) devido a sua alta constante dielétrica a temperatura ambiente e boa estabilidade térmica em uma ampla faixa de frequência, tem sido material de interesse de estudo nos últimos tempos. Neste trabalho o CCTO foi sintetizado através do método de reação de estado sólido. Foi realizada a análise termogravimétrica (TG) a qual mostrou duas perdas de massa nas amostras dopadas com nióbio, atribuídas ao monóxido de carbono e dióxido de carbono. Por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar o alongamento das partículas de pó de CCTO após a adição do nióbio nas amostras calcinadas, com o auxílio do programa ImageJ notou-se que com a adição de nióbio o tamanho das partículas e grãos passaram a diminuir. Com a análise de difratometria de raio-x (DRX) notou-se a existência de diversas fases após a adição de nióbio (Nb), estas associadas a entrada do nióbio no lugar da estrutura equivalente. Com a análise de impedância foi possível observar amostras resistivas contendo adição de nióbio, resistências equivalentes de $85,58K\Omega$ e $108,69K\Omega$ para as amostras com adição de 0,75% e 3,75% respectivamente, as quais tiveram uma melhor resposta não ôhmica, já a amostra com melhor resposta dielétrica obteve um valor de capacitância equivalente de $14,81nF$, esta se tratando da amostra com adição de 2,25% de nióbio. Por meio da análise das curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente foi possível encontrar uma melhor característica varistora para a amostra contendo 2,25% de nióbio a qual teve um coeficiente de não linearidade igual a 3,23, já a amostra com menor corrente de fuga foi a amostra contendo 3,75% de nióbio, que teve uma corrente de fuga igual $0,09\mu A$, oferecendo assim uma maior proteção.

Palavras chave: Titanato de cobre cálcio, reação por estado sólido, constante dielétrica.

Lima, Bárbara. **Study of the electrical properties of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ with addition of niobium (Nb)**. 66 pages. 2023. Completion of course work. (Undergraduate in Physical Engineering) - Federal University for Latin American Integration, Foz do Iguaçu.

Abstract

Calcium copper titanate (CCTO), due to its high dielectric constant at room temperature and good thermal stability over a wide frequency range, has been a material of interest for study in recent times. In this work, CCTO was synthesized using the solid state evidence method. A thermogravimetric (TG) analysis was carried out, which showed two mass losses in the niobium-doped samples, attributed to carbon monoxide and carbon dioxide. Using the scanning electron microscopy (SEM) technique, it was possible to observe the elongation of the CCTO powder particles after the addition of niobium to the calcined samples. With the help of the ImageJ program, it was noted that with the addition of niobium the size of the particle and grain samples started to decrease. With x-ray diffractometry (XRD) analysis, it was noted the existence of several phases after the addition of niobium (Nb), these associated with the entry of niobium in place of the equivalent structure. With the impedance analysis it was possible to observe resistive samples containing niobium addition, equivalent resistances of $85.58K\Omega$ and $108.69K\Omega$ for samples with addition of 0.75% and 3.75% respectively, as they had a better non-ohmic response, the sample with the best dielectric response obtained a capacitance value equivalent to $14.81nF$, this being the sample with the addition of 2.25% of niobium. By analyzing the electric field curves as a function of current density, it was possible to find a better varistor characteristic for the sample containing 2.25% of niobium, which had a nonlinearity coefficient equal to 3.23, since The sample with the lowest leakage current was the sample containing 3.75% of niobium, which had a leakage current equal to $0.09\mu A$, thus offering greater protection.

Keywords Calcium copper titanate, solid state reaction, dielectric constant.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1	Átomos constituintes da estrutura perovskita	13
2	Célula unitária do tipo ABO_3 da perovskita e célula unitária do titanato de cobre cálcio.	14
3	Ilustração da Lei de Bragg.	21
4	Geometria parafocal Bragg-Brentano.	21
5	Tudo de moagem	27
6	Mistura da amostra durante a moagem	27
7	Amostra no estado após secagem, sendo passada no almofariz e amostra sendo passada na peneira.	28
8	Amostra após passar pela peneira.	28
9	Amostras antes de serem calcinadas.	29
10	Prensagem da amostra.	30
11	Pastilha	30
12	Pastilhas antes de serem sinterizadas a 1100°C	31
13	Pastilhas após lixamento	32
14	Análise termogravimétrica dos pós de CCTO puro e dopados sem calcinar.	33
15	Amostras calcinada com 0% Nb	34
16	Pastilhas após serem sinterizadas a 1100°C	35
17	Difratograma de raio-x do CCTO dopado com 0% de Nb.	36
18	Difratograma de raio-x do CCTO dopado com 0,75% de Nb.	36
19	Difratograma de raio-x do CCTO dopado com 2,25% de Nb.	37
20	Difratograma de raio-x do CCTO dopado com 3,75% de Nb.	37
21	Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura do pó calcinado a 900°C de CCTO com 0% de Nb.	41
22	Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura do pó calcinado a 900°C de CCTO com 0,75% de Nb.	42
23	Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura do pó calcinado a 900°C de CCTO com 2,25% de Nb.	42
24	Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura do pó calcinado a 900°C de CCTO com 3,75% de Nb.	43
25	Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 0%Nb sinterizada a 1050°C.	44
26	Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 0,75%Nb sinterizada a 1050°C.	44
27	Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 2,25%Nb sinterizada a 1050°C.	45
28	Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 3,75%Nb sinterizada a 1050°C.	45
29	Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 0%Nb sinterizada a 1100°C.	46

30	Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 2,25%Nb sinterizada a 1100°C.	47
31	Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 3,75%Nb sinterizada a 1100°C.	47
32	Gráfico de Nyquist das amostras sinterizadas a 1050°C.	48
33	Espectro de impedância real das amostras sinterizadas a 1050°C.	49
34	Condutividade em função da frequência no plano de Bode das amostras sinterizadas a 1050°C.	50
35	Constante dielétrica das amostras sinterizadas a 1050°C.	51
36	Perda dielétrica das amostras sinterizadas a 1050°C.	52
37	Gráfico de Nyquist da amostra sinterizada a 1100°C contendo 0% de Nb.	54
38	Gráfico de Nyquist da amostra sinterizada a 1100°C contendo 3,75% de Nb.	54
39	Espectro de impedância real da amostra sinterizada a 1100°C com 0% de Nb	55
40	Espectro de impedância real da amostra sinterizada a 1110°C com 3,75% de Nb	56
41	Condutividade em função da frequência no plano de Bode da amostra sinterizada a 1100°C com 0% Nb.	57
42	Condutividade em função da frequência no plano de Bode da amostra sinterizada a 1100°C com 3,75% Nb.	57
43	Constante dielétrica das amostras sinterizadas a 1100°C com 0% de Nb.	58
44	Constante dielétrica das amostras sinterizadas a 1100°C com 3,75% de Nb.	59
45	Perda dielétrica das amostras sinterizadas a 1100°C com 0% de Nb.	59
46	Perda dielétrica das amostras sinterizadas a 1100°C com 3,75% de Nb.	60
47	Perda dielétrica das amostras sinterizadas a 1100°C com 3,75% de Nb.	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	11
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1 ESTRUTURAS DOS MATERIAIS	12
3.2 ESTRUTURA PEROVSKITA	13
3.3 SEMICONDUTOR	15
3.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	16
3.4.1 Capacitância	17
3.4.2 Dielétrico	18
3.4.3 Impedância	19
3.4.4 Varistor	20
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIO-X	20
3.5.1 Refinamento Rietveld	22
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	22
4 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS	24
5 METODOLOGIA	25
5.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	25
5.2 CALCINAÇÃO	29
5.3 Prensagem	29
5.4 SINTERIZAÇÃO	30
5.5 LIXAMENTO E EMBUTIMENTO	31
6 ANÁLISE DOS DADOS	33
6.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	33
6.2 CALCINAÇÃO	34
6.3 SINTERIZAÇÃO	34
6.4 DIFRAÇÃO DE RAIO-X	35
6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	41
6.5.1 Amostra dos pós calcinados a 900 °C	41
6.5.2 Amostras das pastilhas sinterizadas a 1050 °C	43
6.5.3 Amostras das pastilhas sinterizadas a 1100 °C	46
6.6 ANÁLISE DE IMPEDÂNCIA	48
6.6.1 Amostras das pastilhas sinterizadas a 1050 °C	48
6.6.2 Amostras sinterizadas a 1100 °C	53
6.7 ANÁLISE VARÍSTORA	61
7 CONCLUSÃO	62
REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Sistemas varistores e dielétricos a base de óxidos cerâmicos vêm sendo motivo de pesquisas, devido a necessidade de proteger circuitos eletrônicos, garantir estabilidade e correto funcionamento das redes elétricas (CORTÉS SUÁREZ, 2015). Um dos materiais de interesse se trata do titanato de cobre cálcio, devido sua alta constante dielétrica a temperatura ambiente e boa estabilidade térmica em uma ampla faixa de frequência (DJAFAR et al., 2023).

Suas propriedades começaram a ser estudadas no ano 2000, a partir de Subramanian, Dong, Duan, Reisner e Sleight (SUBRAMANIAN et al., 2000), o qual, encontrou um constante dielétrica de 10.286 em um CCTO sintetizador por meio de reação de estado sólido, já no ano de 2005, também por meio da sintetização por reação de estado sólido, Bender (BENDER; PAN, 2005) encontrou uma constante dielétrica de 11.700 no CCTO, no ano de 2014, Amaral (AMARAL et al., 2014), estudando CCTO dopado com manganês (Mn), este também sendo sintetizado por reação de estado sólido encontrou uma constante dielétrica de 32.930, já no ano de 2020, o pesquisador Boonlakhorn (BOONLAKHORN; THONGBAI, 2020), estudando o CCTO dopado com estanho (Sn) sintetizado pelo método de moagem dupla encontrou uma constante dielétrica de 39.000, por fim, o pesquisador Jafil, por meio da sintetização por estado sólido, estudando CCTO dopado com latâneo (La) e neodímio (Nd), encontrou uma constante dielétrica de 33.800.

Algumas de suas futuras aplicações estão relacionadas a antenas, filtros e acopladores, devido a sua propriedade dielétrica, dispositivo de diagnóstico por imagem, capacitores, ressonadores cerâmicos, dentre outras tecnologias quem vem sendo estudadas (K.S. SHIVARUDRAIAH K.R. SHIVASHANKARAPPA, 1018). O CCTO (titanato de cobre e cálcio), possui uma estrutura complexa, perovskita, que é pseudocúbica de corpo centrado, onde o cálcio (Ca) ocupa os vértices e o centro da estrutura cristalina, o cobre (Cu) se encontra no meio das arestas da célula unitária, enquanto o titânio ocupa o centro dos octaedros (Ti), e os oxigênios (O) formam poliedros de coordenação com cada um desses cations, sendo, cálcio (dodecahedro), cobre (planos), titânio (octaedros), seguindo as regras de Pauling. São diversas as formas de sintetizar para a obtenção do material cerâmico, algumas delas são: síntese por sol-gel e pechini (KIM et al., 2014), co-precipitação (ZHAO et al., 2013), hidrotermal (HU et al., 2010), reação em estado sólido (JALAFI et al., 2024).

Com o intuito de colocar em prática os aprendizados adquiridos ao longo do tempo de graduação, o presente trabalho apresenta desde a fase de sintetização por meio do

método de estado sólido, até o resultado final com dados coletado dos experimentos, tais eles sendo: análise termogravimétrica (TG), difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de Varredura (MEV), análise de Impedância, curvas I vs V e curvas J vs E.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar de modo estrutural e microestrutural a cerâmica $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO), sintetizadas pelo método de reação de estado sólido com adição de 0%, 0,75%, 2,25% e 3,75% nióbio (Nb).

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Sintetizar pelo método de estado sólido as amostras de titanato de cobre cálcio com adição de nióbio, analisar TG, MEV, DRX. Realizar espectroscopia de impedância, curvas E vs J para as amostras obtidas estudando características elétricas e varistora.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ESTRUTURAS DOS MATERIAIS

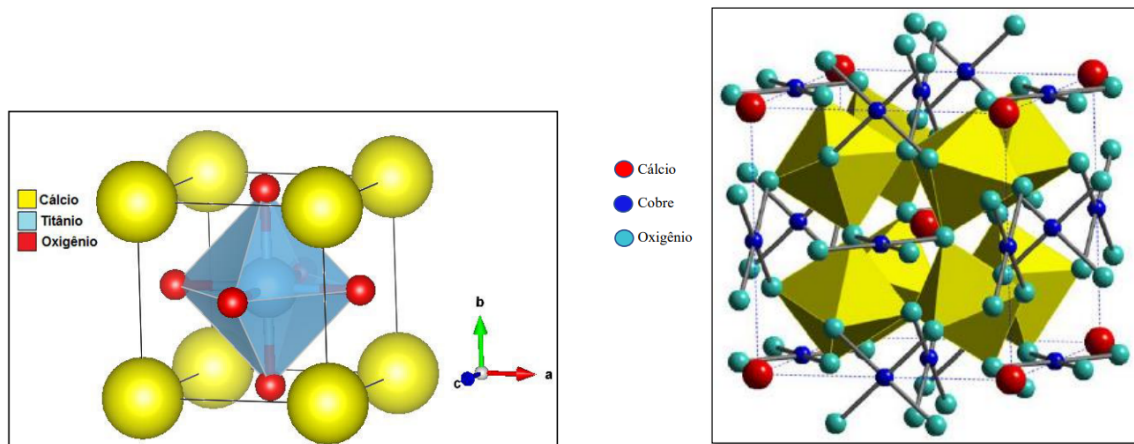
Os materiais têm suas propriedades diretamente relacionadas com suas estruturas cristalinas. Os materiais sólidos, podem ser classificados de acordo com a regularidade que seus átomos ou íons estão arranados uns em relação aos outros. Os materiais amorfos são sólidos nos quais os átomos ou moléculas não possuem uma estrutura cristalina ordenada. Em vez disso, eles têm uma estrutura desordenada ou aleatória. Essa falta de ordem de longo alcance resulta em propriedades diferentes das encontradas em materiais cristalinos (ADLER; SCHWARTZ; STEELE, 2013).

Um material cristalino é um material em que seus átomos estão posicionados segundo um arranjo periódico ou repetitivo ao longo de grandes distâncias atômicas. Todos os metais, materiais cerâmicos e certos polímeros formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020) (SMITH; HASHEMI, 2013). As propriedades dos sólidos cristalinos podem variar conforme a estrutura cristalina do material. Há uma vasta gama de estruturas cristalinas, cada uma com uma disposição atômica ordenada em grande escala. Essas estruturas variam desde as mais simples, encontradas em metais, até as altamente complexas, presentes em certos materiais cerâmicos e poliméricos (FORD, 1985).

A composição das cerâmicas é caracterizada pela presença de pelo menos dois elementos, cujas ligações atômicas podem variar desde essencialmente iônicas até predominantemente covalentes. Frequentemente, esses materiais apresentam uma combinação de ambas as ligações, sendo a natureza desta dependente das diferenças de eletronegatividade entre os átomos constituintes (SMITH; HASHEMI, 2013). Alguns dos materiais cerâmicos comuns são aqueles em que existem números iguais de cátions e de ânions. Esses materiais são designados como compostos AX, nos quais A representa o cátion, e X representa o ânion (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020).

Se as cargas dos cátions e dos ânions não forem as mesmas, poderá existir um composto com a fórmula química A_mX_p , em que m ou p são diferente de 1. É possível para os compostos cerâmicos possuir mais de um tipo de cátion; no caso de dois tipos de cátions (representados por A e B), suas fórmulas químicas podem ser designadas como $A_mB_nX_p$. O titanato de cobre cálcio enquadra-se nessa situação, esse material tem uma estrutura cristalina do tipo perovskita (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020).

Figura 2: Célula unitária do tipo ABO_3 da perovskita e célula unitária do titanato de cobre cálcio.



Fonte: (RIGONI, 2014) (SMITH et al., 2009)

Na estrutura do titanato de cobre cálcio, o titânio ocupa o lugar do sítio B (formador da rede), o oxigênio ocupa o lugar o sítio O, e o cálcio e o cobre ocupam o lugar do sítio A (modificador da rede), isso devido a regra de Hume-Rothery, em que diz que átomos com tamanhos atômicos semelhantes, com uma diferença de 15% podem ocupar um mesmo sítio em uma estrutura cristalina, devido a isso o cobre se encontra junto ao cálcio no sítio A, ao invés de se ver presente no sítio B, onde de acordo com a figura 1, seria possível encontra-lo (SMITH et al., 2009).

3.3 SEMICONDUTOR

Os semicondutores são materiais que em temperatura ambiente apresentam uma resistividade intermediária que varia de $10^{-4}\Omega$ a $10^{-10}\Omega$ (REZENDE, 2004). Um semicondutor intrínseco é caracterizado pela ausência de impurezas em quantidades significativas para modificar suas propriedades. Neste estado, o número de elétrons é igual ao número de lacunas, pois cada vez que uma ligação covalente é quebrada ou formada, um par elétron-lacuna é gerado ou eliminado no processo. (DE MELLO HILTON ANDRADE, 1943).

A incorporação de quantidades diminutas de impurezas em um semicondutor tem o potencial de provocar alterações significativas em suas propriedades. Essas impurezas podem se integrar à estrutura da rede cristalina, substituindo átomos específicos, ou ocupar lacunas entre os átomos na rede (DE MELLO HILTON ANDRADE, 1943). As características dos semicondutores são manipuladas por meio da adição de impurezas em concentrações meticulosamente controladas. (SINGH, 2000).

Em semicondutores, a formação de bandas de energia é crucial para entender suas propriedades eletrônicas. As impurezas podem ser adicionadas aos semicondutores através do processo de dopagem, que modifica as bandas de energia do material. Na dopagem de tipo N, impurezas pentavalentes introduzem elétrons extras na banda de condução, aumentando a densidade de portadores de carga negativa e reduzindo o gap de energia efetivo. Por outro lado, na dopagem de tipo P, impurezas trivalentes criam lacunas na banda de valência, aumentando a densidade de portadores de carga positiva. Essas alterações nas bandas de energia dos semicondutores são essenciais para controlar suas propriedades elétricas e são fundamentais na fabricação de dispositivos eletrônicos e fotônicos (KASAP, 2006) (NEAMEN; BISWAS, 2011).

Os átomos das impurezas trivalentes cedem buracos ao cristal (retiram elétrons do cristal), essas impurezas são chamadas de impurezas aceitadoras ou impurezas tipo P. Os elétrons livres e buracos de um semicondutor são chamados de portadores, pois é através deles que se realiza qualquer transporte de cargas de um ponto para outro do material (KASAP, 2006). Nos semicondutores tipo N, que contêm impurezas doadoras, pentavalentes, o número de elétrons é maior, que nos semicondutores intrínsecos. O número de buracos é menor, pois havendo excesso de elétrons, os buracos têm maior oportunidade de se recombinarem (STREETMAN; BANERJEE et al., 2000).

Nos semicondutores tipo P, contendo impurezas aceitadoras, trivalentes, ocorre o oposto; como a concentração de buracos é maior que a concentração de elétrons, o número de elétrons é menor que no material intrínseco (DE MELLO HILTON ANDRADE, 1943). Acrescentar uma impureza a um semicondutor intrínseco não só aumenta o número total de portadores, mas também altera a proporção entre elétrons e

buracos. Nos materiais tipo N, os elétrons são chamados de portadores em maioria e os buracos de portadores em minoria. Nos materiais tipo P, os papéis se invertem (NEAMEN; BISWAS, 2011).

Para liberar um elétron firmemente ligado em uma ligação covalente e transformá-lo em um elétron livre, é necessário fornecer energia adicional. Nos metais, as faixas de valência e de condução se sobrepõem parcialmente, não havendo uma lacuna de energia proibida entre elas. Isso implica que, mesmo em temperaturas muito baixas, alguns elétrons possuem energia suficiente para se tornarem elétrons livres. (DE MELLO HILTON ANDRADE, 1943). Nos isolantes, a faixa de valência é completamente ocupada e está separada da faixa de condução por uma lacuna de energia proibida. Isso implica que, para que um elétron transite da faixa de valência para a faixa de condução e se torne livre, é necessário fornecer energia suficiente para superar essa lacuna. No entanto, a largura da lacuna de energia proibida nos isolantes é significativamente maior do que nos metais, o que requer uma quantidade substancialmente maior de energia para promover a condução elétrica. Como resultado, os isolantes geralmente apresentam uma densidade muito baixa de elétrons livres, praticamente não contribuindo para a condução elétrica. (DE MELLO HILTON ANDRADE, 1943).

Com base nos princípios discutidos anteriormente relativos à dopagem de semicondutores e à estrutura de bandas de energia, é possível inferir o tipo de dopagem do titanato de cobre cálcio (CCTO). Considerando que o CCTO é comumente dopado com impurezas trivalentes, a dopagem sugere um comportamento tipo P. Essas impurezas, ao serem incorporadas à estrutura cristalina do CCTO, criam lacunas na banda de valência, predominantemente ocupadas por buracos, que atuam como portadores de carga positiva. Portanto, com base nessas considerações, é plausível concluir que o CCTO exibe um comportamento de semicondutor tipo P (KASAP, 2006).

3.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

A facilidade no deslocamento das cargas elétricas no material é tratada como condutividade elétrica, já a resistividade elétrica trata-se da dificuldade do deslocamento das cargas no material. Sendo assim, têm-se que a condutividade elétrica (σ) é dada como inversamente proporcional a resistividade elétrica (ρ) (GURU; HIZIROGLU, 2009).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

Sendo ohm-metro ($\Omega.m$)⁻¹ a unidade de condutividade do SI, usando a definição de sigma. A condutividade pode ser relacionada a lei de Ohm da seguinte forma (GURU; HIZIROGLU, 2009),

$$J = \sigma E \quad (2)$$

onde J é a densidade de corrente, e E o campo elétrico (GURU; HIZIROGLU, 2009). Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a facilidade em que conduzem corrente elétrica, sendo assim, existem três grupos: condutores, semicondutores e isolantes (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020).

Um material dielétrico, conforme definido na literatura, é um material que exibe uma resposta elétrica não condutora quando submetido a um campo elétrico externo. Esses materiais são caracterizados por sua capacidade de armazenar energia elétrica em forma de campo elétrico quando submetidos a uma diferença de potencial, sem permitir um fluxo significativo de corrente elétrica através deles. Eles são amplamente utilizados em uma variedade de aplicações, incluindo capacitores, isoladores elétricos e materiais para isolamento elétrico (VON HIPPEL; MORGAN, 1955).

3.4.1 Capacitância

A capacitância é uma medida da capacidade de armazenamento de carga de um capacitor e é uma propriedade fundamental em circuitos elétricos. De acordo com a literatura, a capacitância de um capacitor pode ser definida como a razão entre a carga elétrica armazenada em suas placas e a diferença de potencial elétrico entre elas.

Um capacitor é constituído por dois condutores isolados que podem receber cargas $+q$ e $-q$ (HALLIDAY; RESNICK; KRANE, 1984). Ao aplicar uma voltagem através de um capacitor, têm-se uma placa carregada positivamente e outra negativamente. Quando uma diferença de potencial (tensão) é aplicada através das placas do capacitor, elétrons livres na placa negativa (ou terminal) são repelidos para longe da placa e fluem para a fonte de energia externa. Enquanto isso, na placa positiva (ou terminal), ocorre uma deficiência de elétrons devido à atração exercida pela diferença de potencial aplicada. Este processo resulta em uma separação de cargas nas placas do capacitor (FLOYD, 2007). A capacitância C se relaciona com a quantidade de carga que é armazenada em cada uma das placas Q , da seguinte forma,

$$C = \frac{Q}{V} \quad (3)$$

sendo V , a voltagem aplicada no capacitor (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020).

Essa equação mostra que, para uma dada diferença de potencial, quanto maior for a carga elétrica armazenada nas placas do capacitor, maior será a capacitância do capacitor. Da mesma forma, para uma dada carga elétrica, quanto maior for a diferença de potencial entre as placas, menor será a capacitância (SEDRA et al., 2020)

A capacitância também está relacionada à geometria do capacitor e às propriedades do material dielétrico entre as placas. Em geral, a capacitância de um capacitor é

diretamente proporcional à área da superfície das placas condutoras e inversamente proporcional à distância entre elas. Além disso, a constante dielétrica do material entre as placas afeta diretamente a capacitância, com materiais dielétricos de alta constante dielétrica aumentando a capacitância do capacitor (SEDRA et al., 2020) (HAYT; BUCK, 2012).

Um capacitor de placas paralelas, feito de duas placas de área A separadas por uma distância d , possui as cargas da superfície interna de igual valor, porém com sinais opostos (HAYT; BUCK, 2012).

Uma associação com a geometria do capacitor torna-se possível através da expressão,

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4)$$

onde, $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} F/m$. A trata-se da área das placas do capacitor e d a separação entre as placas (SEDRA et al., 2020). Quando igualadas as expressões (3) e (4), temos;

$$\epsilon_r = \frac{Qd}{\epsilon_0 VA} \quad (5)$$

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (6)$$

3.4.2 Dielétrico

Os campos elétricos podem induzir dipolos em materiais isolantes. Elétrons em materiais isolantes costumam estar fortemente presos às suas moléculas, ao aplicar um campo elétrico externo, os elétrons do material isolante se deslocam por uma região maior do que normalmente fariam, e por grande período de tempo, criando assim o efeito de um dipolo (HAYT; BUCK, 2011).

O resultado dessa indução de cargas elétricas no campo elétrico externo é chamado de polarização e as substâncias que sofrem ação dessa indução são os materiais dielétricos (HAYT; BUCK, 2011).

Ao aplicar uma diferença de potencial entre as placas separadas, tem-se a formação de um campo elétrico externo. A placa positiva irá induzir o posicionamento dos elétrons no dielétrico, enquanto os elétrons da placa negativa irão induzir cargas positivas na outra placa (HAYT; BUCK, 2011).

Temporariamente, o próprio dielétrico criará um campo elétrico contrário ao campo externo, dando origem a um campo resultante, que será a diferença entre os dois (HAYT; BUCK, 2011).

$$E_{resultante} = \frac{E_{aplicado}}{\epsilon_r} \quad (7)$$

onde, ε_r trata-se da permissividade relativa

3.4.3 Impedância

Nos materiais semicondutores, a espectroscopia de Impedância permite identificar os sistemas quando colocada uma fonte de tensão AC, e desta forma ver a condutividade do grão e de seu contorno. A partir de um circuito eletrônico é possível descobrir o comportamento elétrico do material. A impedância é a medida da capacidade de resposta de um circuito elétrico percorrido por uma corrente alternada (HALLIDAY; RESNICK; KRANE, 1984)(NILSSON; RIEDEL, 2010), sendo assim;

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (8)$$

onde Z é a impedância, a qual depende da frequência ω , V a tensão e I a corrente. A impedância de um material é dada como a soma das impedâncias dos diversos elementos que estão envolvidos no sistema (NILSSON; RIEDEL, 2010). Cada elemento está relacionado a uma impedância que pode ser calculada através da seguinte equação;

$$|Z^*|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad (9)$$

A resposta dielétrica de um material pode ser explicada por mais três funções do plano complexo, sendo elas: função de impedância complexa (z^*), capacitância complexa (C^*) e módulo complexo (M^*), delas têm-se algumas expressões relacionadas, tais como (CORTÉS SUÁREZ, 2015);

$$Z^* = \frac{M^*}{j\omega} = \frac{1}{j\omega C^*} \quad (10)$$

$$C^* = \frac{1}{j\omega Z^*} = \frac{1}{M^*} \quad (11)$$

$$M^* = j\omega Z^* = \frac{1}{C^*} \quad (12)$$

Logo, a determinação da permissividade dielétrica e perda dielétrica do material em questão, parte da capacitância no plano complexo obtida dos dados de impedância por meio da combinação das relações matemáticas abaixo (CORTÉS SUÁREZ, 2015);

$$C' = \frac{Z''}{2\pi f |Z^*|} \quad (13)$$

$$C'' = \frac{Z'}{2\pi f |Z^*|} \quad (14)$$

$$\tan \sigma = \frac{Z'}{Z''} \quad (15)$$

onde, f é a frequência e σ o ângulo fasor.

3.4.4 Varistor

O varistor é um componente eletrônico que possui uma característica de tensão não linear, geralmente usados em paralelo com circuitos elétricos, permitindo a proteção contra tensões transitórias excessivas (HE, 2019).

Estes dispositivos são de material cerâmicos semicondutores, com características elétricas não lineares. São constituídos por grãos condutivos, onde seus contornos são isolantes, formando barreiras de potencial que permitem determinar o comportamento não ôhmico do material (CORTÉS SUÁREZ, 2015).

A relação na região não linear pode ser escrita da seguinte forma;

$$J = KE^\alpha \quad (16)$$

$$\ln J = \ln K + \alpha \ln E \quad (17)$$

sendo J a densidade de corrente, K a constante relacionada a microestrutura do material, E o campo elétrico e α o coeficiente de não linearidade. Se tratando do coeficiente de não linearidade, melhor será a propriedade não ôhmica quanto maior for o α (RAMÍREZ et al., 2013).

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

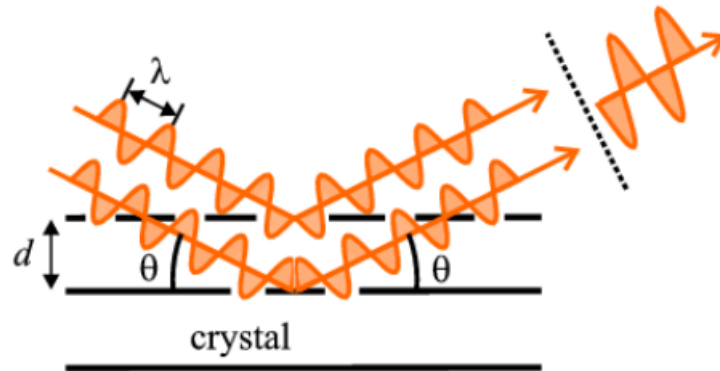
Difração de raios X é um fenômeno que permite analisar propriedades físicas tais como, estrutura do cristal, tamanho cristalito, espessura de camadas de maneira precisa e não destrutiva (QUEIROZ; KUROSAWA; BARRETO, 2013).

Na difratometria de raios-x, ocorre o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X e os elétrons dos átomos componentes de um material (GOBBO, 2003).

Para que as características de um elemento sejam obtidas, é necessário que seja feita a separação dos diversos comprimentos de onda da radiação incidente (QUEIROZ; KUROSAWA; BARRETO, 2013). A seguir, pode-se observar a figura 3, que tem como objetivo explicar a Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (18)$$

Figura 3: Ilustração da Lei de Bragg.

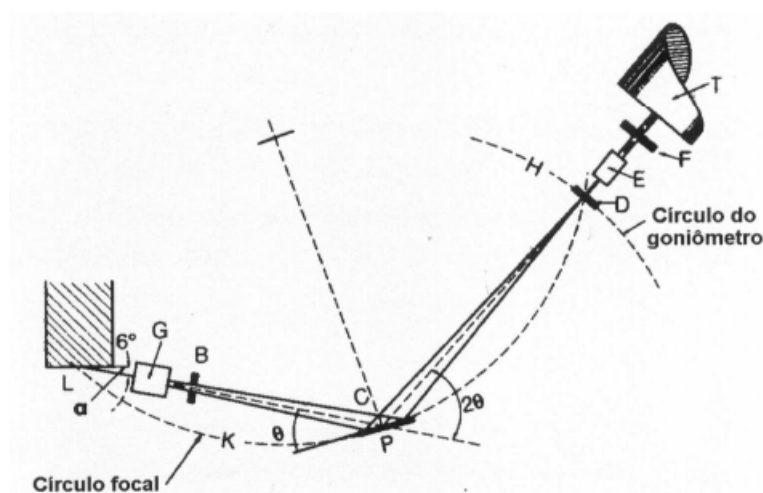


Fonte: (QUEIROZ; KUROSAWA; BARRETO, 2013).

Sendo d o espaçamento entre os planos da rede cristalina, a diferença de caminho óptico entre os raios refletidos por planos adjacentes é de, $2d \sin \theta$. Quando a diferença de caminho foi um múltiplo inteiro de n do comprimento de onda λ , irá ocorrer a interferência construtiva. Assim, da Lei de Bragg (QUEIROZ; KUROSAWA; BARRETO, 2013)

No difratômetro, instrumento tradicional de medida, através de um detector é possível fazer a captação de um eixo difratado de raio-X, isso é possível por meio da geometria Bragg-Brentano, que habilita a obtenção do ângulo 2θ (GOBBO, 2003). A figura 4 apresenta a configuração da geometria parafocal Bragg-Brentano.

Figura 4: Geometria parafocal Bragg-Brentano.



Fonte: (JENKINS, 1989)

O feixe difratado é expresso através de picos registrados num espectro de intensidade versus o ângulo 2θ , o que permite a formação do difratograma. O difratograma

nada mais é que uma coleção de perfis de reflexões individuais. As informações obtidas de cada pico são intensidade, a posição angular 2θ ou a distância interplanar (d) e o perfil (GOBBO, 2003).

Cada composto cristalino apresenta o padrão difratométrico característico, permitindo que haja identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados (GOBBO, 2003).

3.5.1 Refinamento Rietveld

O refinamento de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas utilizada na análise de difração de raio-X ou nêutrons para obter informações precisas, tais como número de fases, quantidade de fases, tamanho de cristalino, micro deformações. O refinamento de Rietveld é baseado na comparação entre os padrões de difração de raio-X observados experimentalmente e os padrões de difração previstos a partir de um modelo estrutural inicial. O processo envolve ajustar os parâmetros do modelo estrutural, como as posições atômicas, os fatores de ocupação e os parâmetros de rede, de modo a minimizar as diferenças entre os padrões observados e previstos (RIETVELD, 1969).

O refinamento de Rietveld é frequentemente utilizado para determinar parâmetros estruturais precisos, tais como distâncias interatômicas, ângulos de ligação e distribuições de ocupação de sítios atômicos. Além disso, pode ser usado para quantificar a presença de fases cristalinas, impurezas e defeitos estruturais nos materiais (RIETVELD, 1969).

Para realizar o refinamento de Rietveld, são necessários software específicos que implementam algoritmos de otimização para ajustar os parâmetros do modelo estrutural aos dados experimentais. Esses programas também fornecem ferramentas para avaliar a qualidade do ajuste e extrair informações estruturais importantes dos resultados (RIETVELD, 1969).

O refinamento chega ao fim quando os parâmetros não variam mais e a função minimização atinge o valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento. Esses índices são o R ponderado (Rwp), “goodness of fit” (S) e RBRAGG (PAIVA-SANTOS, 2009).

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura fornece rápidas informações sobre morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. No lugar de fótons, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) faz a utilização de feixe de elétrons (DE-DAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Através de um feixe de elétrons de diâmetro pequeno é possível explorar a superfície da amostra, o sinal de imagem será o resultado do feixe incidente com a superfície da amostra. A imagem formada pode apresentar diferentes características, já que esta resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material. Os sinais utilizados para obtenção de imagem são (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

- **Elétrons secundários:** São elétrons de baixa energia ($< 50eV$) que resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra e formarão imagens com alta resolução ($3 - 5nm$) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).
- **Elétrons retroespalhados:** São elétrons em que sua energia varia de $50eV$ até o valor da energia do elétron primário. Estes por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra, assim caso sejam os únicos elétrons captados a informação de profundidade contida na imagem será pouca (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).
- **Espectroscopia por dispersão de elétrons:** É uma caracterização semi-quantitativa dos elementos químicos de uma amostra, que é baseada na interação de um feixe de alta energia de partículas carregadas gera uma fonte de Raio-X que excita uma amostra. Seu princípio é que cada elemento tem estrutura atômica única, permitindo um conjunto de picos em seu espectro de emissão (RODRIGUES et al., 2017).

4 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

- Carbonato de cálcio $CaCO_3$ (Synth 98% de pureza);
- Óxido de titânio TiO_2 (Êxodo Científica 98% de pureza);
- Óxido de cobre CuO (Êxodo Científica 98% de pureza);
- Óxido de nióbio Nb_2O_5 (Sigma Aldrich 98% de pureza);
- Balança Analítica Bioscale;
- Estufa;
- Forno mufla analógico;
- Macro moinho tipo willey;
- Almofariz de ágata;
- Peneira $75\mu m$ de abertura e malha de aço inox de 200;
- Centrífuga DAIKI modelo 80-2B;;
- TG-DTA de célula vertical, marca LABX, modelo EXTAR6000 localizado na UNESP, campus de Guaratingueta;
- Difratorômetro multi- propósito EMPYREAN da PANalytical;
- Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO-MA10;
- Potenciostato Galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT101;
- Fonte Keithley 2400.

5 METODOLOGIA

5.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

O pó cerâmico CCTO foi sintetizado por reação de estado sólido a partir de quantidades estequiométricas de $CaCO_3$, TiO_2 e CuO (equação 19), para sua dopagem foi utilizado Nb_2O_5 , suas especificações encontram-se nas tabelas 1 e 2.



Tabela 1: Especificação dos reagentes de partida

Material	Fórmula	Massa (g/mol)	Cor	Densidade (g/cm ³)
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	100,09	Branco	2,711
Óxido de titânio	TiO_2	79,870	Branco	4,200
Óxido de cobre	CuO	79,55	Preto	6,315
Óxido de nióbio	Nb_2O_5	265,81	Branco	4,600

Tabela 2: Especificação dos reagentes de partida

Material	Estrutura Cristalina	Temperatura de fusão (°C)
Carbonato de cálcio	Monoclínica	825
Óxido de titânio	Rutilo	1870
Óxido de cobre	Monoclínica	1201
Óxido de nióbio	Monoclínica	1512

Os reagentes ficaram na estufa a temperatura de 100°C durante 12 horas, com o objetivo de que toda umidade fosse retirada para não haver interferência na hora da pesagem. Antes da mistura não foi realizada a análise de partículas, a qual pode ter sido um erro experimental para o processo de calcinação e formação de fase que será dito no decorrer o trabalho.

Logo após, estes foram colocados por 24 horas no moinho (figura 6), em meio alcoólico, onde foi utilizado álcool isopropílico para cobrir 75% do volume do pote (figura 5), as bolas utilizadas na moagem eram de zircônio estabilizado com ítria, seu diâmetro era equivalente a 5mm. Os outros 25% do volume eram livres, o que permitia

um processo de homogeneização adequado, conforme pode ser observado na figura 5.

Figura 5: Tudo de moagem



Fonte: De autoria própria.

Figura 6: Mistura da amostra durante a moagem



Fonte: De autoria própria.

Após o processo de moagem a amostra passou por 24 de secagem em uma capela, para a evaporação do álcool e então foi passada pela almofariz de ágata, com o objetivo de quebrar os aglomerados formados, e então passados pela peneira de malha com abertura de $75\mu\text{m}$ e malha de 200 com o auxílio de um pincel, esses processos podem ser visualizados na figura 7.

Figura 7: Amostra no estado após secagem, sendo passada no almofariz e amostra sendo passada na peneira.



Fonte: De autoria própria.

Após a passagem pela peneira, têm se uma amostra com pós soltos como pode ser observada na figura 8.

Figura 8: Amostra após passar pela peneira.



Fonte: De autoria própria.

Figura 9: Amostras antes de serem calcinadas.



Fonte: De autoria própria.

5.2 CALCINAÇÃO

Os pós foram levados ao forno em uma temperatura de 900 °C (SHARMA et al., 2023), a escolha de temperatura foi devido a análise termogravimétrica realizada na amostra, durante 12 horas para realizar a remoção de CO_2 , água e outros gases que estivessem ligados a estas substâncias.

Após o processo de calcinação as amostras passaram novamente pelo almofariz e pela peneira.

5.3 PRENSAGEM

Para a confecção das pastilhas foram usadas 0,4 gramas de amostra, sendo feitas quatro pastilhas para cada amostra. Sendo preparadas um total de oito amostras, duas amostras para cada dopagem, sendo elas 0%, 0,75%, 2,25% e 3,75%. A amostra foi submetida a uma pressão de 3 toneladas, que dadas as condições o experimento equivalem a $200MPa$ (CORTÉS SUÁREZ, 2015), conforme observado na figura 10, o que teve como resultado as pastilhas (figura 11) compactas e densas.

: Em metalurgia, a prensagem é frequentemente usada para consolidar pós metálicos em peças sólidas através do processo de sinterização. Isso é fundamental na fabricação de peças metálicas complexas e de alta precisão

Figura 10: Prensagem da amostra.



Fonte: De autoria própria.

Figura 11: Pastilha



Fonte: De autoria própria.

5.4 SINTERIZAÇÃO

Inicialmente, algumas das pastilhas preparadas fora sinterizadas a 1100 °C durante 12 horas. No entanto, esse processo levou a perda de grande parte das pastilhas, já que estas ficaram presas no cadinho utilizado, fazendo com que fossem destruídas durante a remoção. Assim, para evitar novas perdas, as pastilhas restantes foram sinterizadas a uma temperatura menor, sendo de 1050 °C durante 12 horas. Na imagem 12, é possível observar as pastilhas dentro da mufla, estas estão cobertas com o pó

para evitar contaminação durante o processo de sinterização.

Figura 12: Pastilhas antes de serem sinterizadas a 1100 °C



Fonte: De autoria própria.

5.5 LIXAMENTO E EMBUTIMENTO

Após a sinterização, uma pastilha de cada amostra foi lixada com a lixa 300 com objetivo de manter a superfície lisa e garantir que todas as amostras ficassem com a mesma espessura, já que estas, por sua vez seriam utilizadas para realizar o experimento de análise de impedância e análise varistora. Enquanto isso, também uma pastilha de cada amostra foi embutida com resina, conforme observado na figura 13, para que fosse feito o lixamento e polimento das mesmas com finalidade de leva-las para realizar o MEV. Estas no entanto passaram pelas lixas 300, 600, 800, 1200 e 1500, após o lixamento foi realizado o polimento com alumina 1%, 0,3% e 0,05%, todo o processo levou cerca de cinco dias para ser finalizado. Ao final as amostras foram submetidas ao tratamento térmico, as amostras sinterizadas a 1100 °C sofreram ataque térmico de 1150 °C, enquanto as amostras sinterizadas a 1050 °C sofreram o ataque térmico de 1100 °C.

Figura 13: Pastilhas após lixamento



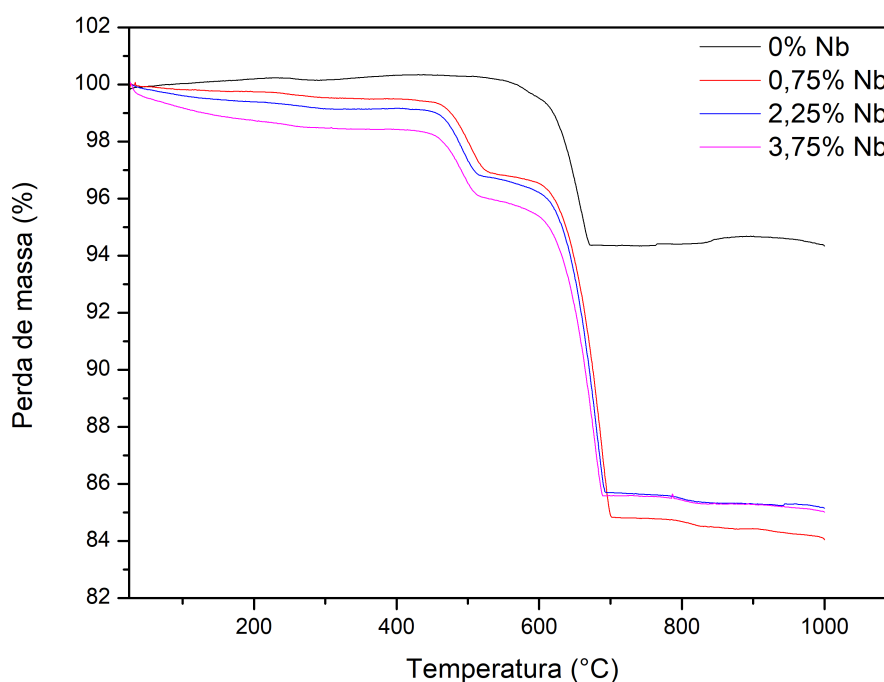
Fonte: De autoria própria.

6 ANÁLISE DOS DADOS

6.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica das amostras em pó foi realizado em ar sintético. Na figura 14 é possível observar o resultado da análise. A cor preta representa o CCTO sem adição de nióbio, a cor vermelha representa o CCTO com a dopagem de 0,75% de nióbio (Nb), a cor azul representa o CCTO com a dopagem de 2,25% de Nb e a cor rosa representa do CCTO com a dopagem de 3,75% de Nb.

Figura 14: Análise termogravimétrica dos pós de CCTO puro e dopados sem calcinar.



Fonte: De autoria própria.

Observa-se na figura 14, que entre 600°C e 700°C, nas quatro amostras ocorre o início da formação do composto termoestável, este pode associar-se ao início da cristalização da estrutura do CCTO. Nesse processo houve a decomposição do dióxido de carbono.

As amostras contendo nióbio começa a se decompor logo no início do gráfico, o que pode supor dizer respeito a decomposição da água, o que torna a amostra hidrofílica, logo após na faixa de 400°C a 500°C ocorre uma perda de massa significativa com

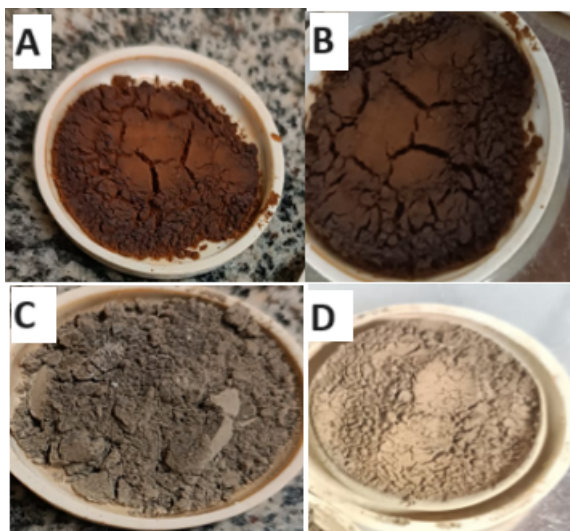
a saída do monóxido de carbono, por fim, nota-se uma grande perda de massa entre 500°C e 700°C que diz respeito a saída de dióxido de carbono, resultados semelhantes podem ser encontrados na literatura, como por exemplo o artigo escrito por Djafar (DJAFAR et al., 2023) (H. HU J. WU, 2018).

Como o CCTO dopado com nióbio possui maior presença de óxidos, sendo a dopagem realizada com Nb_2O_5 , acaba ocorrendo uma maior perda de massa com relação a este. As amostras após passarem os 700°C se mostram invariantes em relação a perda de massa. Um dos pontos a ressaltar, é que a temperatura de calcinação poderia ter sido de 800°C, porém com o atraso da chegada da análise foi usada a temperatura de 900°C mencionada na literatura (SHARMA et al., 2023).

6.2 CALCINAÇÃO

Após o processo de calcinação foi notado uma mudança na coloração das amostras presentes na figuras 15 quando comparadas as amostras presentes na figura 9. O pó contendo 0% de Nb (figura 15.A) adquiriu uma coloração laranja, o pó com 0,75% de Nb (figura 15.B) aparenta ter adquirido a mesma coloração, no entanto ao realizar o restante do processo que será discutido a seguir, nota-se a semelhança com os pós contendo 2,25% de Nb (figura 15.C) e 3,73% de Nb (figura 15.D), todos os três tiveram como resultado uma coloração marrom.

Figura 15: Amostras calcinada com 0% Nb



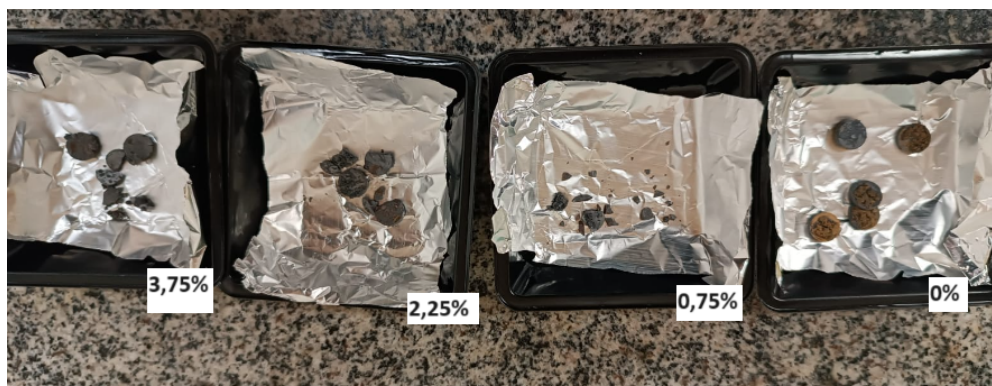
Fonte: De autoria própria.

6.3 SINTERIZAÇÃO

Como pode ser observado na figura 16, a maioria se perdeu, não restando nada das pastilhas de 0,75% de Nb para dar continuidade, além de pastilhas danificadas

para o procedimento de análise de impedância e análise varístora. Assim, novamente passaram pelo processo de sinterização, dessa vez a 1050 °C. As pastilhas sinterizadas a 1050 °C não possuem registro fotográfico.

Figura 16: Pastilhas após serem sinterizadas a 1100 °C



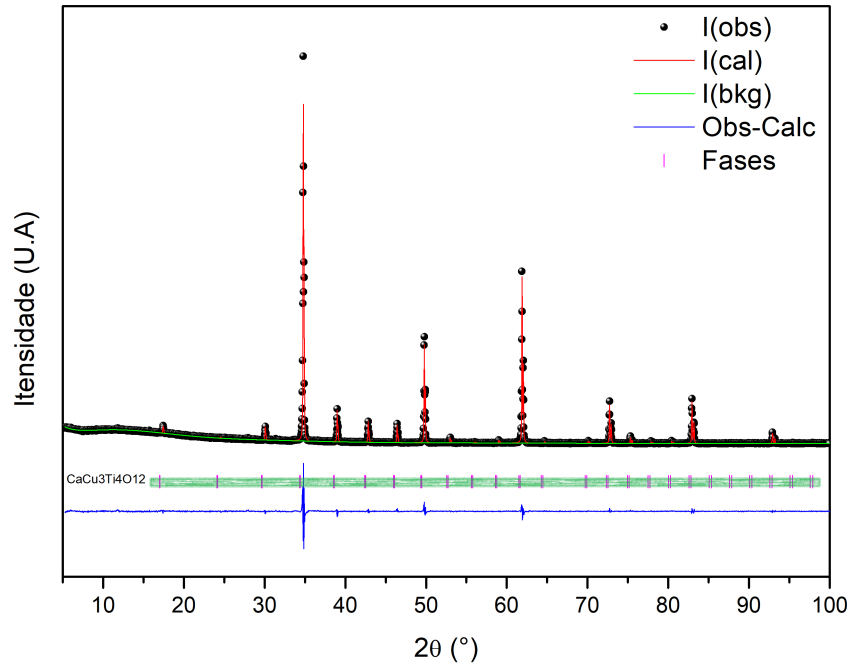
Fonte: De autoria própria.

6.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Uma das caracterizações realizadas nos pós de CCTO foi a difração de raios-x, que possibilitou analisar as fases formadas após a calcinação e também a sua proporção. As figuras 17, 18, 19 e 20 são os resultados das análises feitas para as amostras de 0%, 0,75%, 2,25% e 3,75% respectivamente. Sendo $I(\text{obs})$ a intensidade observada, $I(\text{cal})$ a intensidade calculada, $I(\text{bkg})$ o ruído de fundo, Obs-Cal a intensidade observada menos a intensidade calculada e Fases são as fases contidas na amostra.

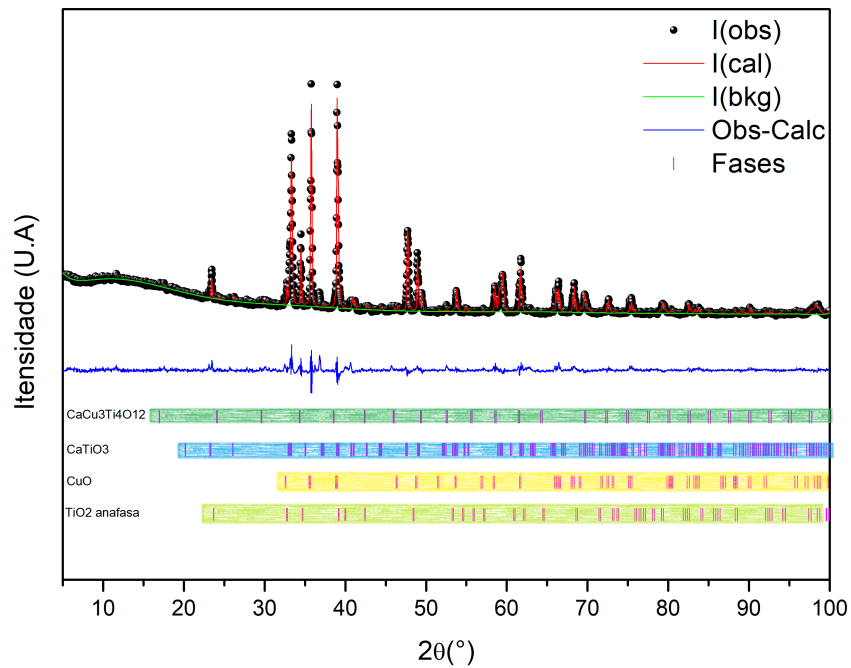
Através a difração de raios-x foi possível obter os resultados que são apresentados nas figuras 17, 18, 19 e 20. Nota-se na figura 17 a presença de apenas uma fase sendo ela $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, já na figura 18, a qual o CCTO foi dopado com 0,75% de nióbio encontra-se a presença de quatro fases sendo elas $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CaTiO_3 , CuO e TiO_2 anatasia. Nas figuras 19 e 20, contendo uma dopagem de 2,25% de Nb e 3,75% de Nb respectivamente, podem ser observadas a presença de seis fases $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, CaTiO_3 , CuO , TiO_2 anatasia, CaNb_2O_4 e TiO_2 rutilo.

Figura 17: Difratoograma de raio-x do CCTO dopado com 0% de Nb.



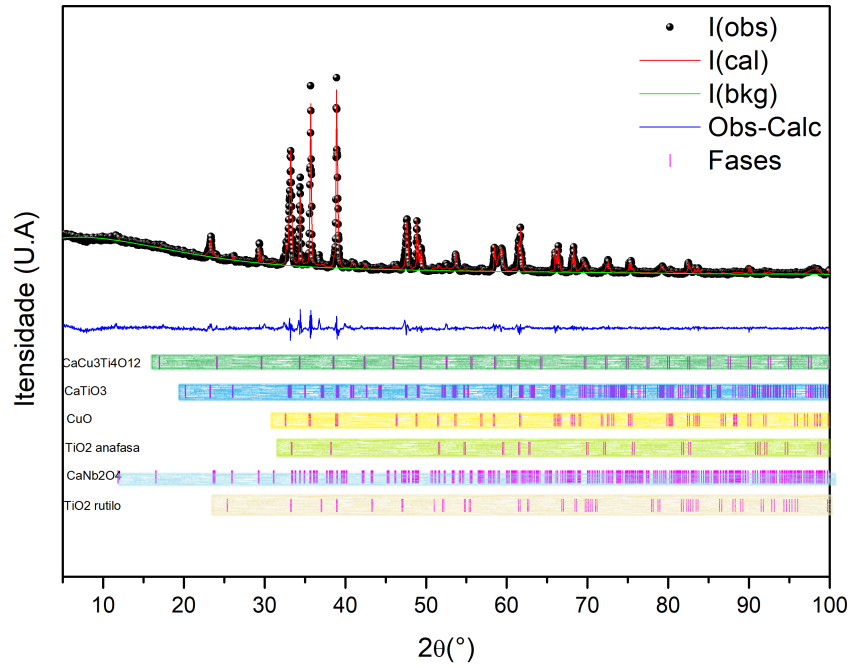
Fonte: De autoria própria.

Figura 18: Difratoograma de raio-x do CCTO dopado com 0,75% de Nb.



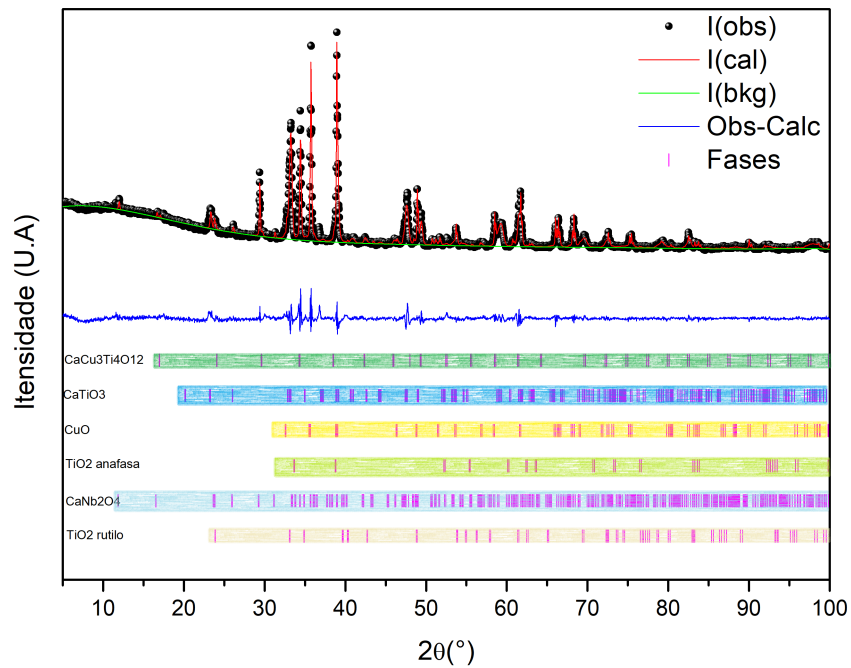
Fonte: De autoria própria.

Figura 19: Difratoograma de raio-x do CCTO dopado com 2,25% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

Figura 20: Difratoograma de raio-x do CCTO dopado com 3,75% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

No programa GSAS, o qual foi utilizado para realizar o refinamento da estrutura cristalina a partir dos dados coletados em difração de raio-x, é possível obter os parâmetros de refinamento, os quais estão presentes na tabela 3. O wRp (R-factor ponderado) é uma medida de quão bem o modelo estrutural ajustado se encaixa nos dados experimentais. É uma média ponderada dos desvios entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo, levando em consideração os erros experimentais associados aos dados. O Rp (R-factor) é uma medida similar ao R-factor ponderado, mas não leva em consideração os erros experimentais. Ele é calculado como a soma dos desvios ao quadrado entre os dados experimentais e os dados calculados, dividido pelo somatório dos quadrados dos dados experimentais. Já o reduced é uma medida estatística que indica a qualidade do ajuste entre os dados experimentais e os dados calculados. Ele é calculado como a soma dos quadrados dos desvios normalizados entre os dados experimentais e os dados calculados, dividido pelo número de graus de liberdade do ajuste.

Tabela 3: Padrão de refinamento

Dopagem	wRp	Rp	Reduced
0% Nb	0,0526	0,03335	4,785
0,75% Nb	0,0453	0,0320	4,247
2,25% Nb	0,0432	0,0320	3,962
3,75% Nb	0,0472	0,0342	4,893

Na tabela 4, têm-se que as fases 1, 2, 3, 4, 5 e 6 dizem respeito respectivamente a: $CaCu_3Ti_4O_{12}$, $CaTiO_3$, CuO , TiO_2 anatásia, $CaNb_2O_4$ e TiO_2 rutilo. Nela é possível observar o percentual de cada fase presente nas amostras de CCTO calcinadas a 900°C. Nota-se que a medida que o nióbio é acrescentado ocorre o aumento no número de fases.

Tabela 4: Porcentagem de cada fase presente nas amostras

	0% Nb (%)	0,75% Nb (%)	2,25% Nb (%)	3,75% Nb (%)
$CaCu_3Ti_4O_{12}$	100	8,61	11,92	16,03
$CaTiO_3$	-	44,36	37,36	41,10
CuO	-	45,46	34,67	33,31
TiO_2 ana fase	-	1,16	9,19	4,81
$CaNb_2O_4$	-	-	1,54	4,49
TiO_2 rutilo	-	-	5,32	0,25

Nas tabelas 5, 6, 7 e 8 é possível observar as medidas específicas relacionadas

à geometria do cristal ou da estrutura da fase. Onde a, b, c representam os comprimentos dos lados do paralelepípedo que descreve a célula unitária da fase cristalina em três direções ortogonais. Geralmente, são conhecidos como os "parâmetros de rede". Eles definem as dimensões da célula unitária. Já α , β e γ são os ângulos entre os vetores dos lados adjacentes do paralelepípedo da célula unitária. Juntos com os comprimentos dos lados, eles descrevem completamente a geometria da célula unitária. Geralmente, esses ângulos são conhecidos como os "ângulos de rede" e são medidos em relação aos eixos cartesianos. O volume, é o volume da célula unitária, calculado multiplicando-se os comprimentos dos lados e o seno dos ângulos entre eles. É uma medida importante, pois está diretamente relacionado à densidade do material e às propriedades físicas e químicas.

Esses parâmetros são essenciais para descrever a estrutura cristalina de um material, com base nas tabelas, têm que a primeira fase ($CaCu_3Ti_4O_3$) tratando-se de uma célula cúbica, já a segunda fase ($CaTiO_3$) trata-se de uma célula unitária tetragonal, a terceira fase (CuO) diz respeito a célula unitária ortorrômbica, a quarta fase (TiO_2 anafase) trata-se de uma célula unitária romboédrica ou trigonal, a quinta fase ($CaNb_2O_4$) trata-se de uma célula unitária romboédrica ou rômbrica e a sexta fase (TiO_2 rutilo) trata-se de uma célula unitária monoclinica (SANDS, 1993) (KITTEL; MCEUEN, 2018).

Tabela 5: Parâmetro de fases da amostra 0% Nb.

	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
1	7,384	7,384	7,384	90,000	90,000	90,000	402,575

Tabela 6: Parâmetro de fases da amostra 0,75% Nb.

	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
1	7,392	7,392	7,392	90,000	90,000	90,000	403,906
2	5,385	5,441	7,643	90,000	90,000	90,000	223,954
3	4,689	3,419	5,129	90,000	99,556	90,000	81,100
4	5,148	5,148	13,923	90,000	90,000	120,000	319,537

Tabela 7: Parâmetro de fases da amostra 2,25% Nb.

	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
1	7,395	7,395	7,395	90,000	90,000	90,000	404,453
2	5,392	5,444	7,649	90,000	90,000	90,000	224,506
3	4,689	3,420	5,129	90,000	99,549	90,000	81,109
4	5,361	5,361	5,479	90,000	90,000	120,000	136,410
5	14,949	5,764	5,221	90,000	90,000	90,000	449,098
6	4,649	4,649	14,675	90,000	90,000	120,000	274,746

Tabela 8: Parâmetro de fases da amostra 3,75% Nb.

	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
1	7,397	7,397	7,397	90,000	90,000	90,000	404,751
2	5,396	5,453	7,646	90,000	90,000	90,000	224,995
3	4,688	3,421	5,129	90,000	99,542	90,000	81,118
4	5,349	5,349	5,405	90,000	90,000	120,000	133,932
5	14,964	5,747	5,224	90,000	90,000	90,000	449,195
6	5,147	5,147	13,640	90,000	90,000	120,000	312,934

A desproporção do cobre e cálcio pode produzir uma segunda fase, tem-se a desproporção pois o nióbio entra no lugar do titânio, o que pode resultar a desestruturação da rede cristalina, criando assim um novo sistema.

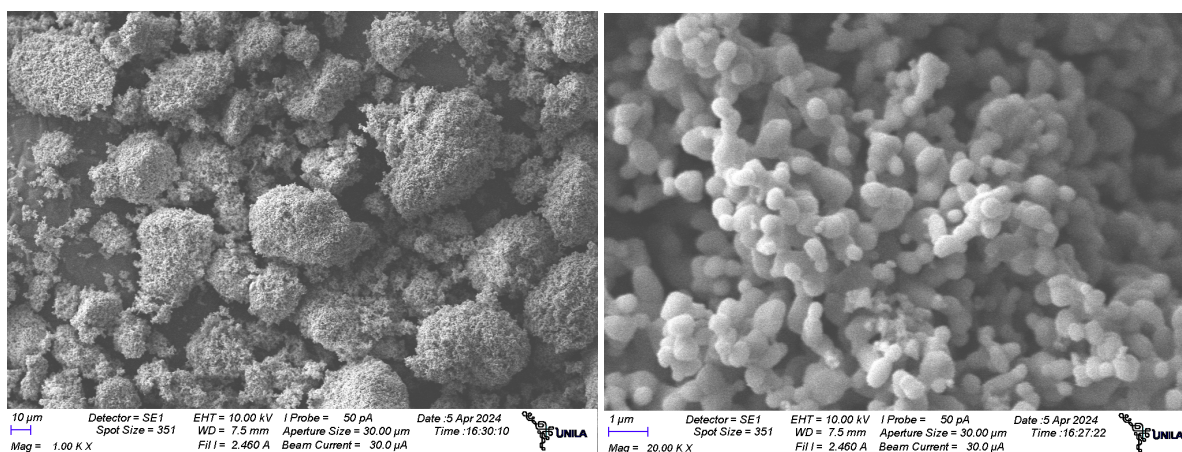
6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

6.5.1 Amostra dos pós calcinados a 900°C

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada utilizando os sinais dos elétrons secundários. As figuras 21, 22, 23 e 24 apresentam o MEV das amostras de pó calcinadas a uma temperatura de 900°C.

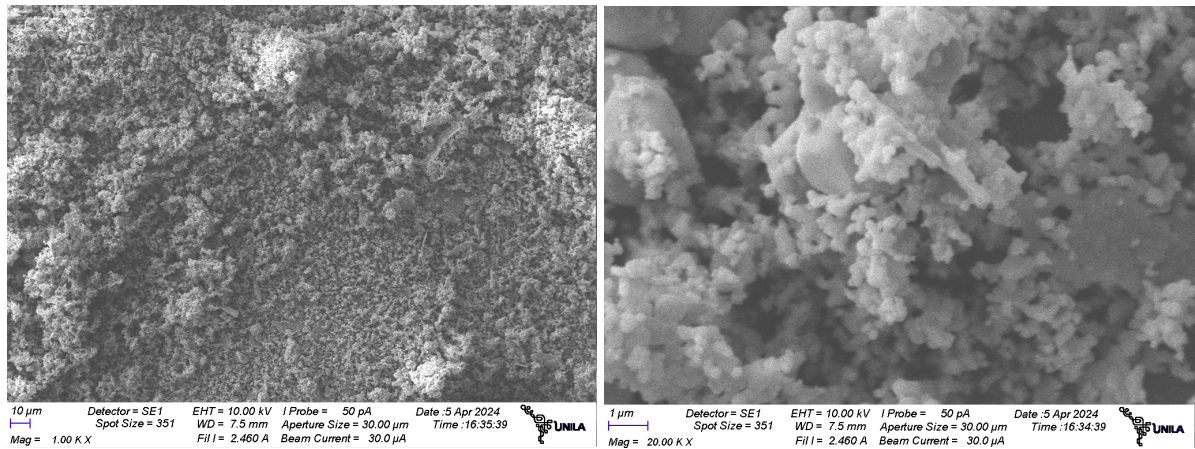
A figura 21 apresenta aglomerados e partículas arredondados, já na figura 22 é possível observar uma série de aglomerados menores, além da aparição de partículas maiores que podem estar relacionadas ao nióbio, enquanto as partículas menores estão relacionadas ao CCTO; nota-se o contraste de cores que podem ser devido a presença de várias fases, as partículas de tamanho menor parecem mais alongadas e as maiores mais arredondadas, isso implica que talvez os reagentes de partida não tivessem partículas de mesmo tamanho, o que pode ter resultado na formação de fases secundárias.

Figura 21: Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura do pó calcinado a 900°C de CCTO com 0% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

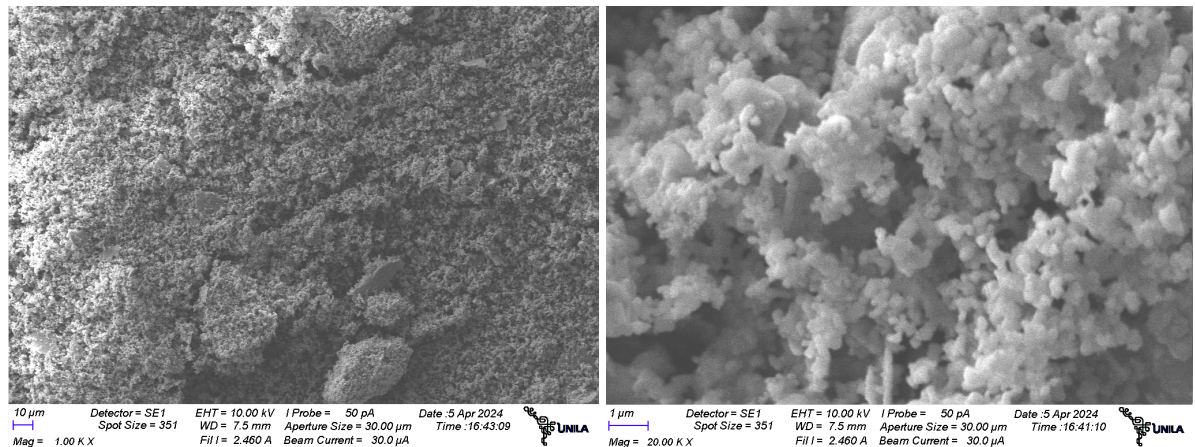
Figura 22: Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura do pó calcinado a 900 °C de CCTO com 0,75% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

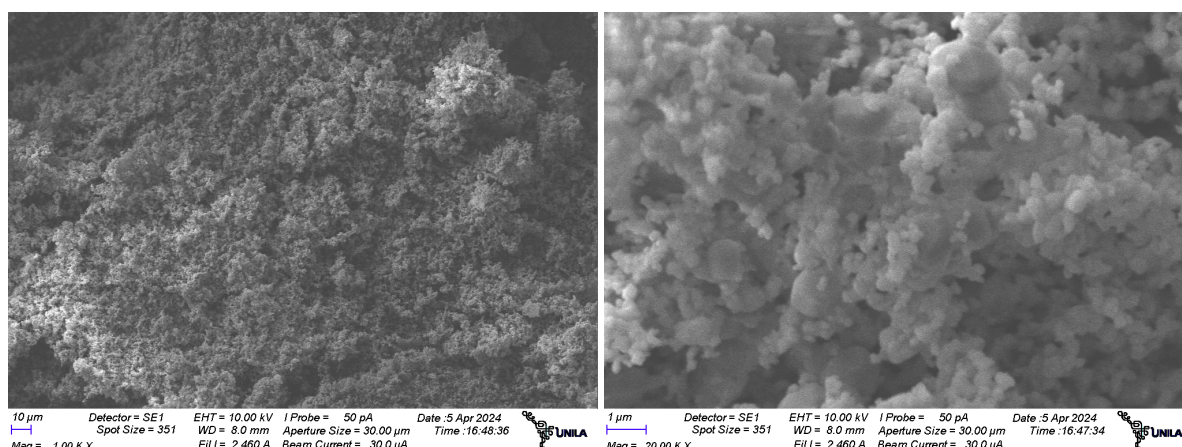
Na figura 23 não se vê a mesma quantidade de partículas maiores que podem ser vistas na figura 22, uma hipótese é que talvez elas estejam ocultas pelas menores. Na figura 24 encontra-se a presença de aglomerados.

Figura 23: Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura do pó calcinado a 900 °C de CCTO com 2,25% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

Figura 24: Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura do pó calcinado a 900 °C de CCTO com 3,75% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

A tabela 9 apresenta o tamanho dos grãos de cada uma das figuras 21, 22, 23 e 24. Esses tamanhos foram calculados com o auxílio do software ImageJ. Na primeira coluna, os números 1 e 2 referem-se a dois tamanhos de partículas encontradas. Nota-se que houve uma diminuição no tamanho dos grãos conforme houve o aumento da dopagem de nióbio, tanto nos grãos menores quanto nos grãos maiores. Os grãos maiores, presentes na linha 2 tratam-se da junção de dois grãos. Após a calcinação a amostra não foi novamente passada no moinho, esta seguiu diretamente para almofariz e em seguida para peneira, o que pode ter por fim resultado a junção de dois grãos gerando o resultado encontrado nas análises do MEV e também do tamanho do grão do software ImageJ.

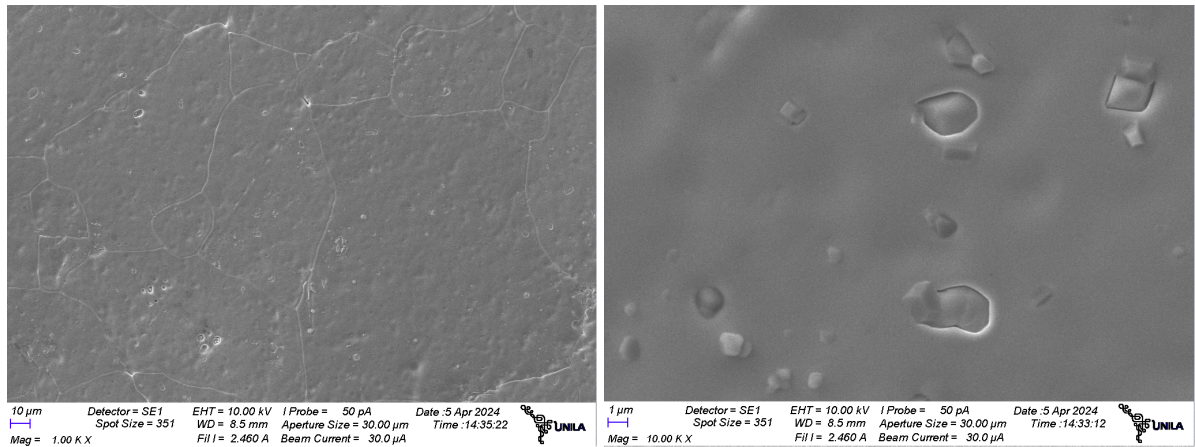
Tabela 9: Tamanho dos grãos da amostra (pó) de CCTO dopada com nióbio

Grãos	0% Nb	0,75%	2,25%	3,75%
1	0,661um	0,344um	0,346um	0,275um
2	-	3,140um	1,225um	1,297um

6.5.2 Amostras das pastilhas sinterizadas a 1050 °C

As análises a seguir se tratam das microscopia eletrônica de varredura realizadas nas pastilhas sinterizadas a 1050 °C. Na figura 25 observa-se uma amostra densa, com grãos e contornos de grãos bem definidas, na ampliação encontra-se pequenas incrustações de grãos da mesma fase, já que nenhuma divisão de fase é evidente na imagem. Nota-se alguns grãos mais brilhante, que se deve ao acúmulo de elétrons e devido a sua formação cúbica pode se tratar de grãos de cobre.

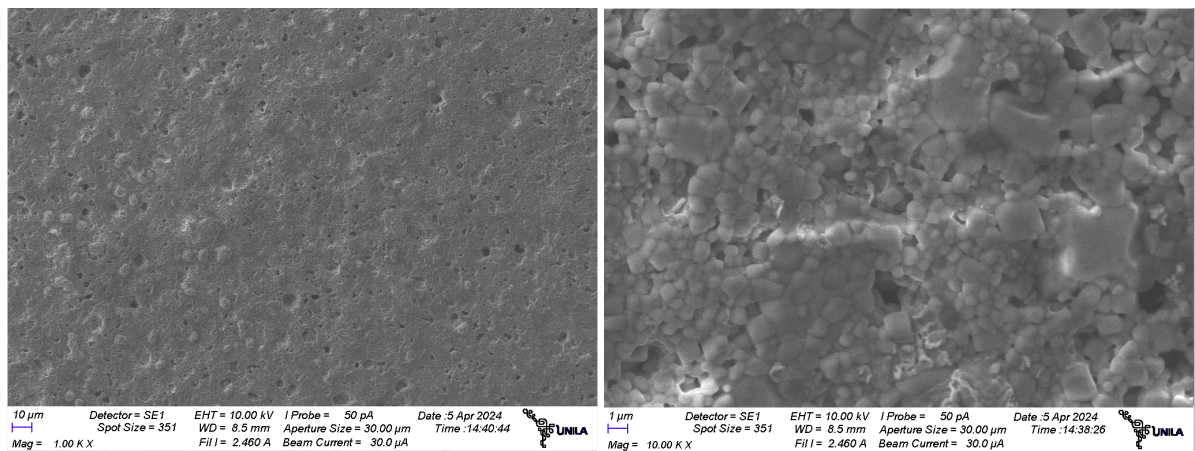
Figura 25: Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 0%Nb sinterizada a 1050 °C.



Fonte: De autoria própria.

Na figura 26, na ampliação é mais difícil de enxergar os contornos de grãos, uma hipótese é que o ataque térmico não foi suficiente para revelar os contornos de grãos. A alta porosidade notada pode ser pelo arrancamento de de grãos no lixamento ou também devido a adição de nióbio. Provavelmente, quando adicionado o nióbio precisaria de mais de 200MPa para fechar os poros, o que talvez explique as inúmeras delaminações que ocorreram no processo de prensagem com as amostras dopadas com nióbio. Na ampliação percebe-se uma diminuição dos grãos.

Figura 26: Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 0,75%Nb sinterizada a 1050 °C.

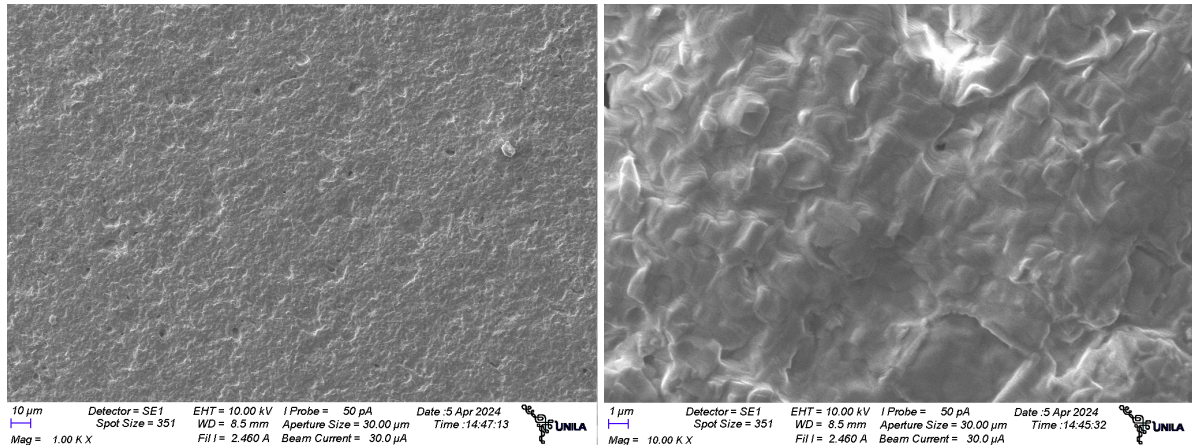


Fonte: De autoria própria.

Analisando a figura 27, nota-se uma possível sinterização líquida, a adição de nióbio esta diminuindo a temperatura de sinterização. Não é possível enxergar os grãos

e nem a porosidade. Na ampliação, nota-se a sinterização líquida, como se houvesse uma película no sistema. A medida que foi colocado o nióbio parece ter criado uma nova fase, o niobato de cálcio (A.K. SINGH S. SANGHI, 2012).

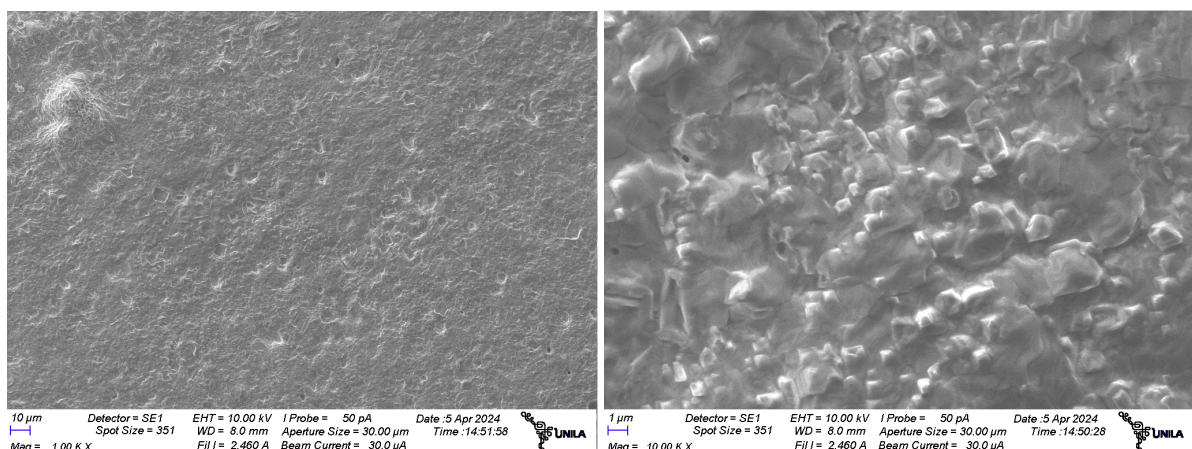
Figura 27: Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 2,25%Nb sinterizada a 1050 °C.



Fonte: De autoria própria.

Na ampliação da figura 28 é possível observar partículas grandes correspondentes ao niobato de cálcio coberto por uma fase líquida, na figura de menor ampliação não é perceptível os contornos dos grãos, existem algumas porosidades que se devem ao desprendimento dos grãos no lixamento, o resultado deste apesar da porosidade presente foi uma superfície bastante brilhante.

Figura 28: Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 3,75%Nb sinterizada a 1050 °C.



Fonte: De autoria própria.

A tabela 10 apresenta o tamanho dos grãos das amostras sinterizadas a 1050 °C,

estes foram medidos com o auxílio do programa ImageJ. Nota-se que a cada vez que foi aumentando a adição de nióbio, o tamanho dos grãos foi diminuindo, exceto pela amostra com 2,25%Nb que houve um aumento.

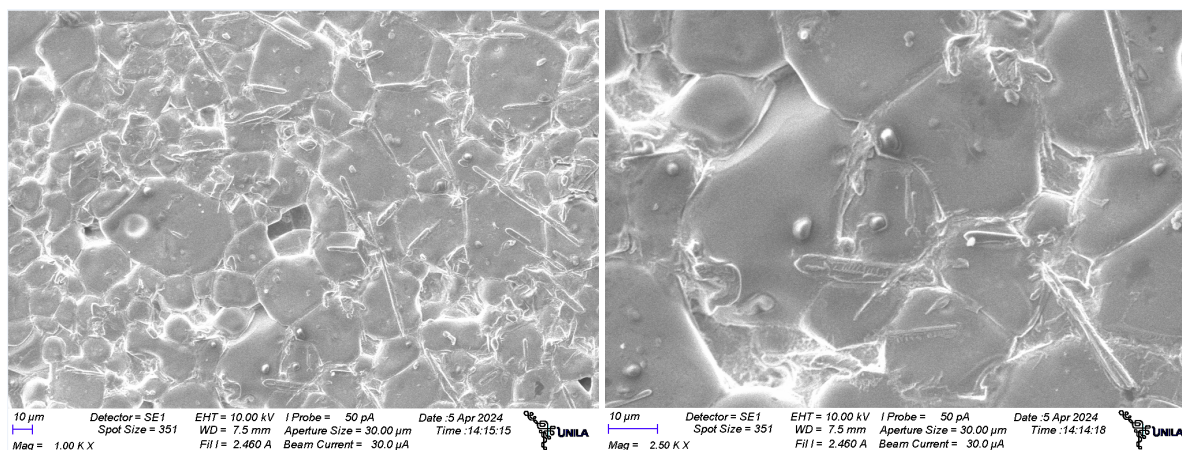
Tabela 10: Tamanho dos grãos da amostra (pastilha) de CCTO dopada com nióbio sinterizadas a 1050 °C

Grãos	0% Nb	0,75%	2,25%	3,75%
1	29,724um	1,281um	1,548um	0,819um
2	118,197um	-	-	-

6.5.3 Amostras das pastilhas sinterizadas a 1100 °C

As análises a seguir correspondem as amostras sinterizadas a 1100°C, dado que houve a perda da mostra de 0,75% com adição de nióbio, só foi possível realizar a análise nas amostras com 0% de Nb, 2,25% e 3,75% de Nb. Na figura 29 é possível observar os grãos, nota-se os contornos de grãos mais brilhantes, e uma variação no tamanho desses grãos.

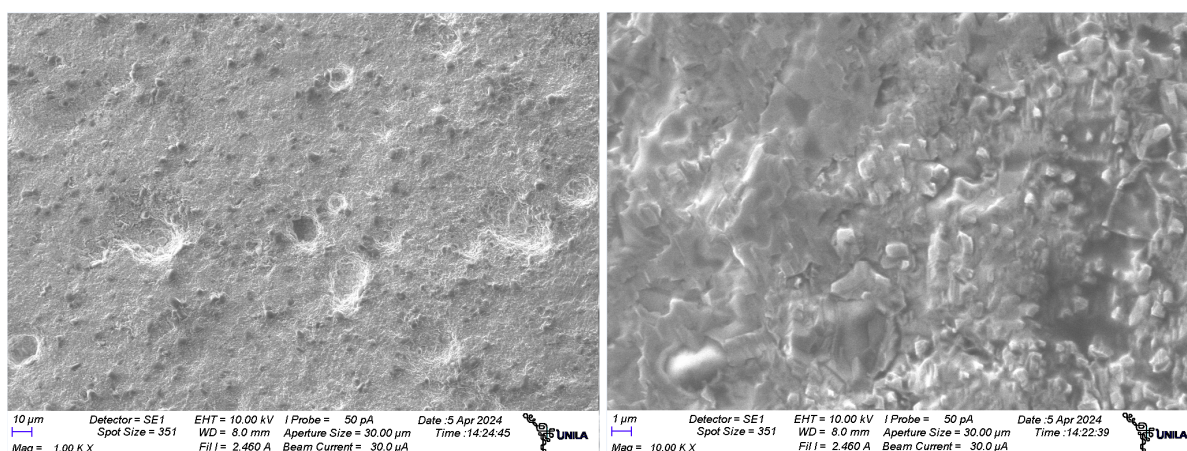
Figura 29: Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 0%Nb sinterizada a 1100°C.



Fonte: De autoria própria.

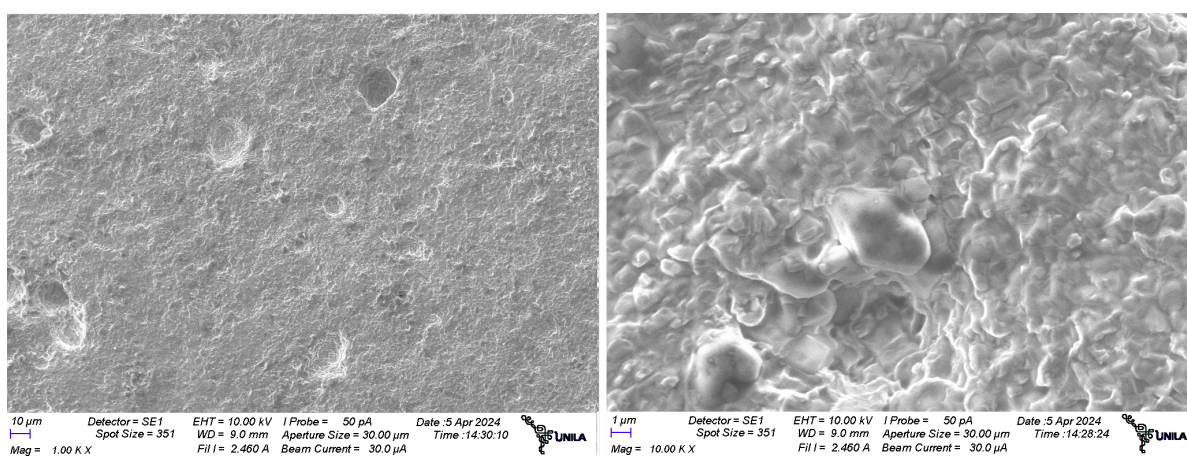
Nas figuras 30 e 31, encontra-se novamente uma possível sinterização líquida, o que pode indicar uma diminuição de temperatura necessária conforme ocorre o aumento de dopagem de nióbio, nota-se que a quantidade de niobato presente nessas análises são maiores que as presentes na amostra quanto sinterizada a 1050 °C. Para essas amostras seria interessante fazer o MEV sem realizar o ataque térmico.

Figura 30: Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 2,25%Nb sinterizada a 1100 °C.



Fonte: De autoria própria.

Figura 31: Resultados obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura da pastilha de CCTO com 3,75%Nb sinterizada a 1100 °C.



Fonte: De autoria própria.

A tabela 11, contém o tamanho dos grãos das figuras 29, 30 e 31, é possível observar que quanto maior a adição de nióbio, menor será o tamanho dos grãos das amostras.

Tabela 11: Tamanho dos grãos da amostra (pastilha) de CCTO dopada com nióbio sinterizadas a 1100 °C

Grãos	0% Nb	2,25%	3,75%
1	19,215um	1,033um	0,914um
2	41,475um	-	5,037um

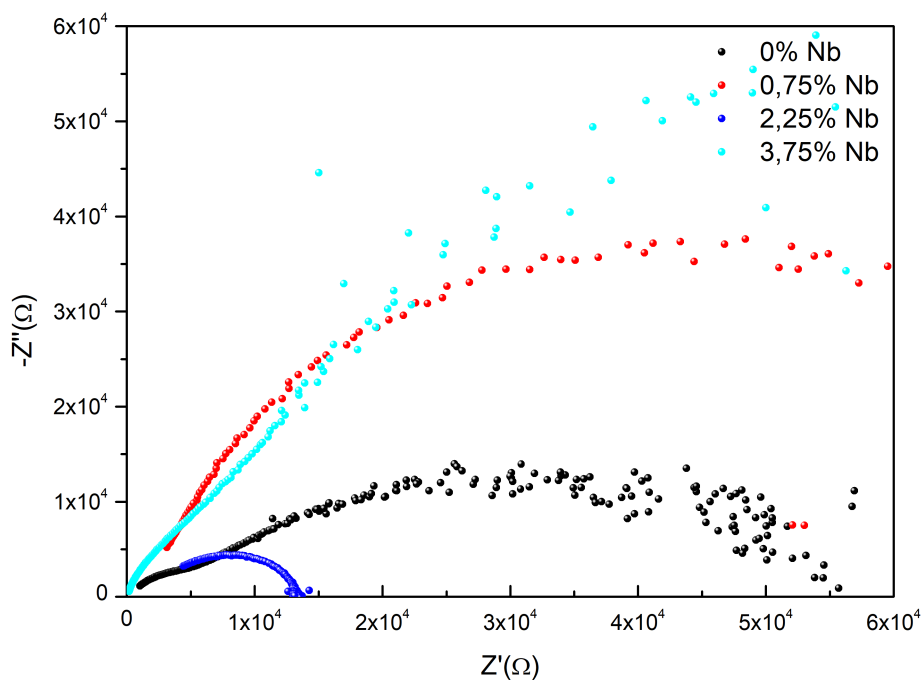
6.6 ANÁLISE DE IMPEDÂNCIA

Para as medições, as superfícies das amostras foram lixadas e pintadas com tinta de prata, em seguida foram levadas a estufa onde ficou a uma temperatura de 120 °C por 20 minutos para a secagem da mesma.

6.6.1 Amostras das pastilhas sinterizadas a 1050 °C

Na figura 32 pode-se observar os gráficos de Nyquist para as diferentes amostras. Todas elas apresentam arcos de impedância, o que torna possível determinar os valores de resistência e capacitância equivalente da contribuição dos contornos de grãos. O elevado número de fases presente nas amostras, contribuem no resultado final da soma da resistência e capacitância da amostra.

Figura 32: Gráfico de Nyquist das amostras sinterizadas a 1050 °C.



Fonte: De autoria própria.

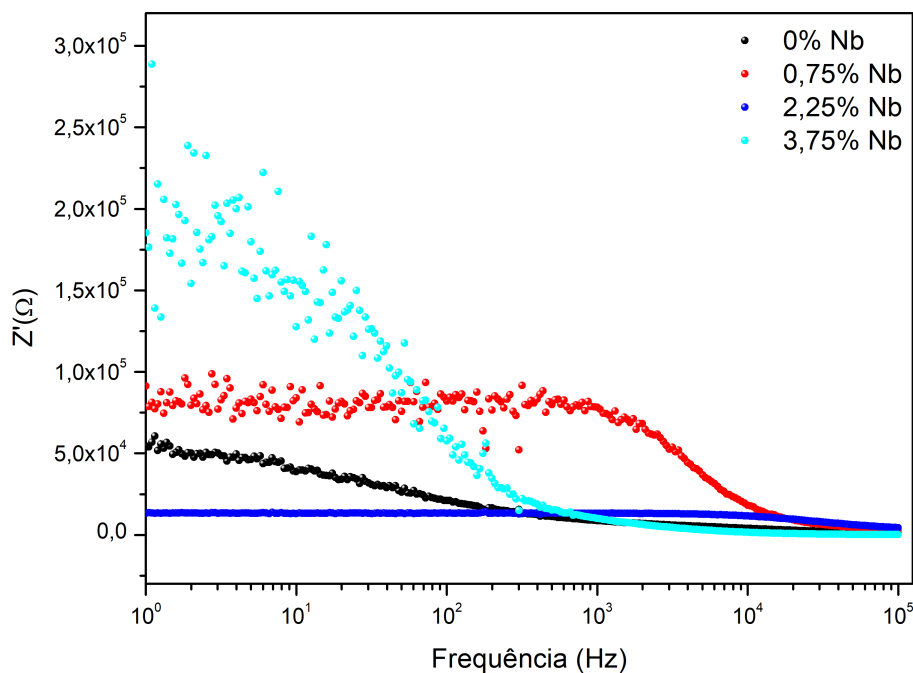
A tabela 12 apresenta os valores de resistência e capacitância equivalentes encontradas a partir do gráfico da figura 32. Nota-se que as amostras de 0,75%Nb e 3,75%Nb possui uma resistência maior quando comparadas a amostra com 0%Nb, já a amostra de 2,25%Nb apresenta uma resistência menor. Por outro lado, os maiores valores de capacitância equivalente é encontrado na amostra 2,25% com 14,81nF.

Tabela 12: Valores de resistência e contornos de grão das amostras sinterizadas a 1050 °C

Amostra	Resistência ($K\Omega$) Nb	Capacitância (nF)
0%Nb	55, 59	1, 37
0, 75%Nb	85, 58	0, 31
2, 25%Nb	13, 53	14, 81
3, 75%Nb	108, 69	0, 16

A figura 33 apresenta o gráfico do espectro de impedância real das amostras sinterizadas a 1050 °C. Nota-se que a amostra 3, 75%Nb teve resistência elevada para os contornos de grãos, indicando que estes possui um maior número de cargas.

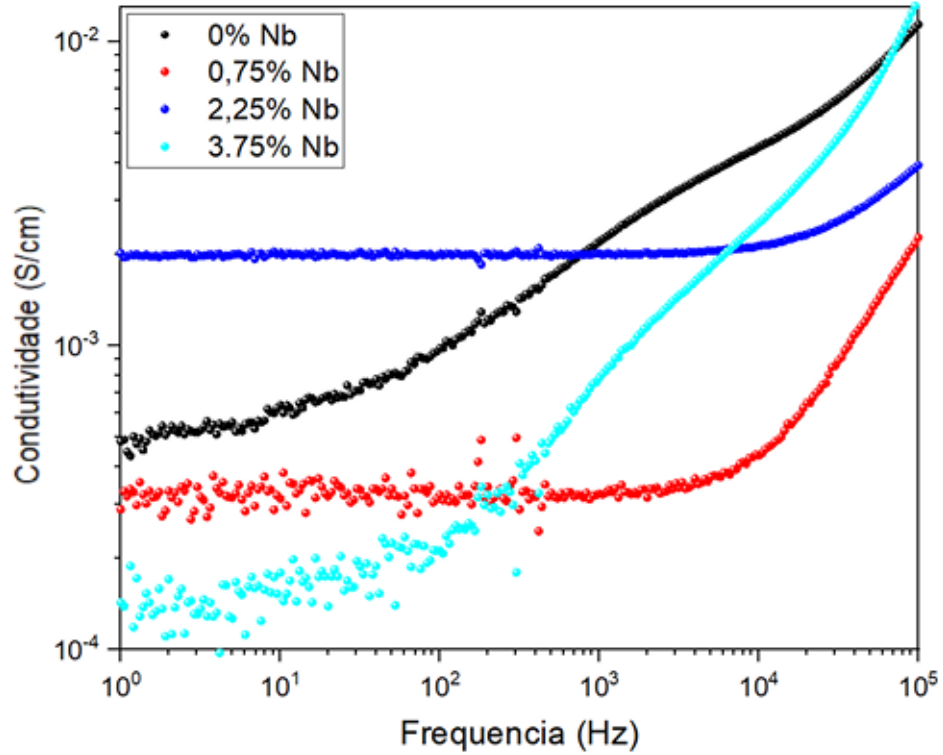
Figura 33: Espectro de impedância real das amostras sinterizadas a 1050 °C.



Fonte: De autoria própria.

Na figura 34 são mostradas as curvas de condutividade. Nota-se que amostra 0%Nb apresenta o resultado de três relaxamentos, já na amostra 0, 75%Nb têm-se um único relaxamento do tipo Debye, o mesmo pode ser encontrado na amostra 2, 25%Nb, por fim têm-se a amostra 3, 75%Nb também apresentando três relaxamentos. As diversas faixas de relaxamento encontradas são ocasionadas devido a grande quantidade de fases em cada uma delas.

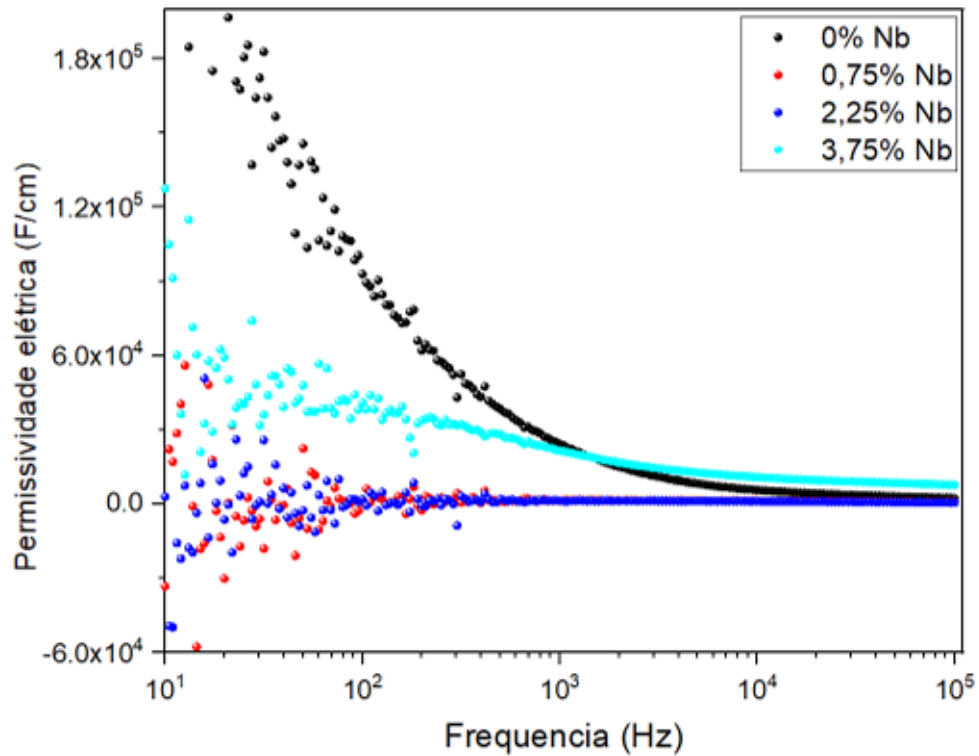
Figura 34: Condutividade em função da frequência no plano de Bode das amostras sinterizadas a 1050 °C.



Fonte: De autoria própria.

A figura 35 apresenta o gráfico da constante dielétrica em relação a frequência, nota-se que se revela uma alta constante dielétrica para o contorno de grãos das amostras 0%Nb e 3,75%Nb.

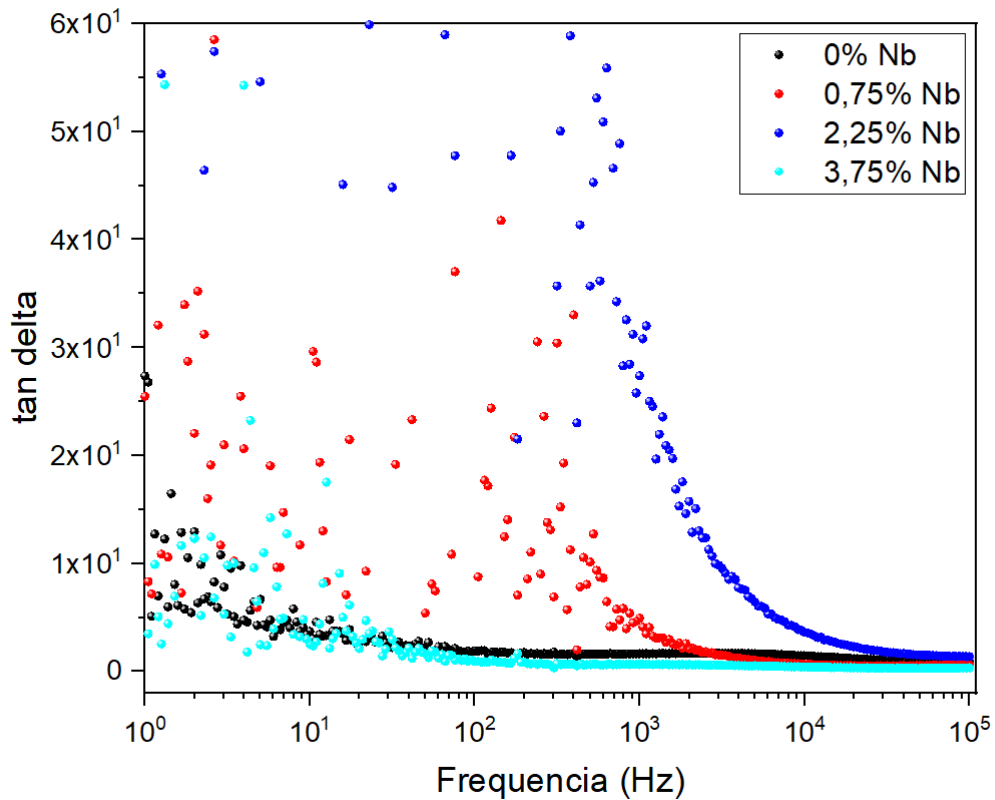
Figura 35: Constante dielétrica das amostras sinterizadas a 1050 °C.



Fonte: De autoria própria.

Na figura 36 tem-se o gráfico da perda dielétrica, que é expressa pela tangente do ângulo de defasagem entre a componente real e a componente imaginária da impedância do material, que se trata da potencia dissipada e da potencia total fornecida ao material. Percebe-se que ocorre uma perda dielétrica maior conforme o gráfico se aproxima do lado correspondente ao grão, que se trata do lado direito da figura.

Figura 36: Perda dielétrica das amostras sinterizadas a 1050 °C.



Fonte: De autoria própria.

Analisando a tabela 13, pode-se notar que a amostra contendo 2,25% de Nb a uma frequência de 10³, sofre uma grande perda dielétrica, com um valor de 26, isso significa que de todas as amostras analisadas essa é a que mais dissipa energia, o que a torna a menos eficiente na conservação da energia elétrica. Ao contrário da amostra de 3,75% que sofreu uma perda dielétrica de 1, esta por sua vez, mostra-se mais eficiente na conservação de energia elétrica.

Tabela 13: Permissividade elétrica e perda dielétrica das amostras sinterizadas a 1050 °C a uma determinada faixa de frequência.

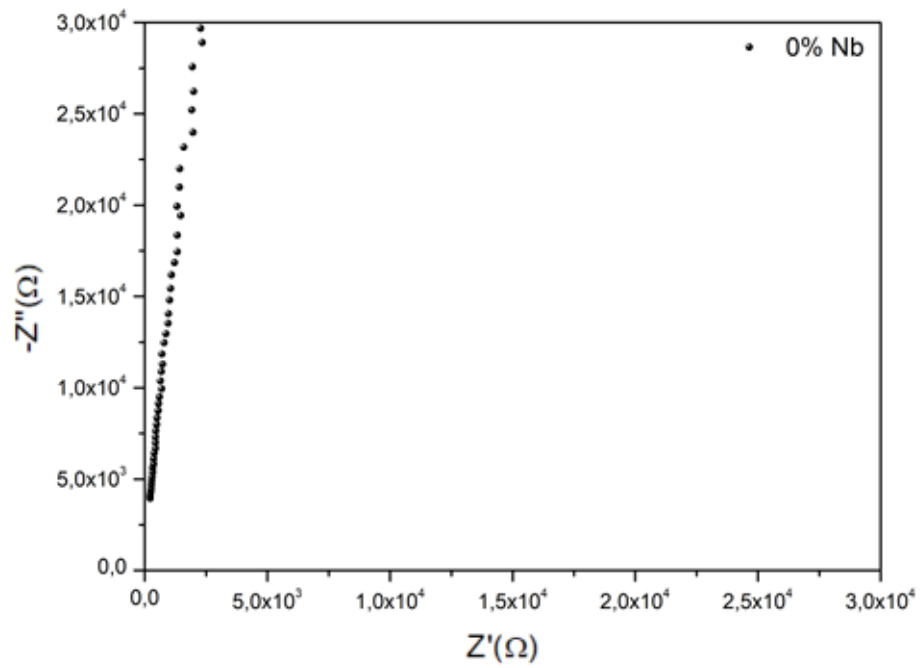
Amostras	Frequência (Hz)	Permissividade elétrica (F/cm)	Perda dielétrica
0%Nb	10^3	3×10^4	2,0
0%Nb	10^4	$0,6 \times 10^4$	1,5
0,75%Nb	10^3	$0,6 \times 10^4$	5,0
0,75%Nb	10^4	$0,3 \times 10^4$	1,5
2,25%Nb	10^3	$0,6 \times 10^4$	26,0
2,25%Nb	10^4	$0,6 \times 10^4$	4,0
3,75%Nb	10^3	$2,7 \times 10^4$	1,0
3,75%Nb	10^4	$0,9 \times 10^4$	1,0

6.6.2 Amostras sinterizadas a 1100 °C

A seguir encontram-se os resultados das análises efetuadas nas amostras de 0%Nb e 3,75%Nb, dado que as amostras de 0,75%Nb se perdeu no processo de sinterização e a mostra de 2,25%Nb foi quebrada no primeiro teste de impedância.

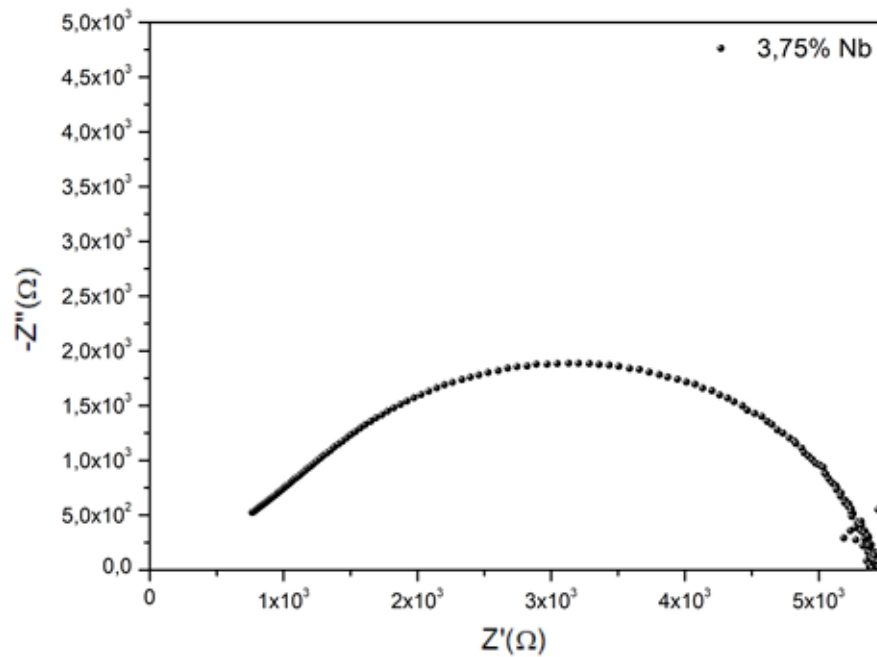
Nas figuras 37 e 38, encontram-se os gráficos de Nyquist das amostras 0%Nb e 3,75%Nb respectivamente. Ao analisar a tabela 14, dados provenientes de ambos os gráficos, nota-se uma ausência nos dados a respeito da amostra de 0%Nb, isso se deve a alta resistividade da amostra, o que impossibilitou o fechamento do arco de impedância, já que o equipamento havia uma grandeza de medição inferior ao que seria necessário para o fechamento do arco.

Figura 37: Gráfico de Nyquist da amostra sinterizada a 1100°C contendo 0% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

Figura 38: Gráfico de Nyquist da amostra sinterizada a 1100°C contendo 3,75% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

Tabela 14: Valores de resistência e contornos de grão das amostras sinterizadas a 1100°C

Amostra	Resistência ($K\Omega$) Nb	Capacitância (nF)
0%Nb	-	-
3,75%Nb	5,48	9,52

As figuras 39 e 40 apresentam os gráficos de Bode, pode se notar que a amostra 3,75% apresenta impedância real que varia sutilmente na faixa de frequência que varia de 10^0 a 10^3 , sofrendo uma diminuição de impedância quando a frequência passa a ser maior que 10^3 onde acontece o relaxamento Debye, o que sugere que a amostra tenha uma alta resistência para o contorno de grãos. Já a amostra 0%Nb apresenta um valor contrante ao decorrer do aumento da frequência.

Figura 39: Espectro de impedância real da amostra sinterizada a 1100°C com 0% de Nb

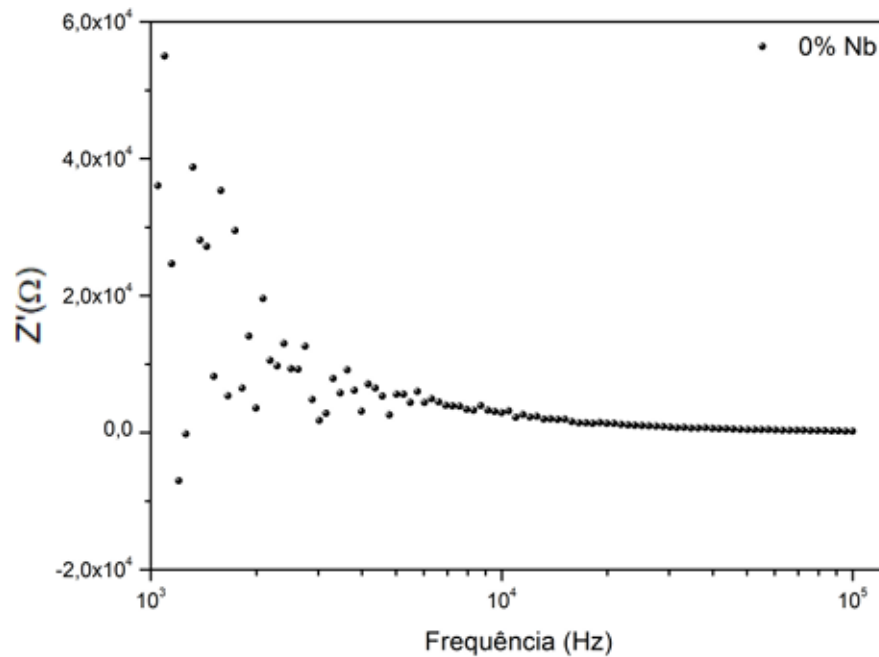
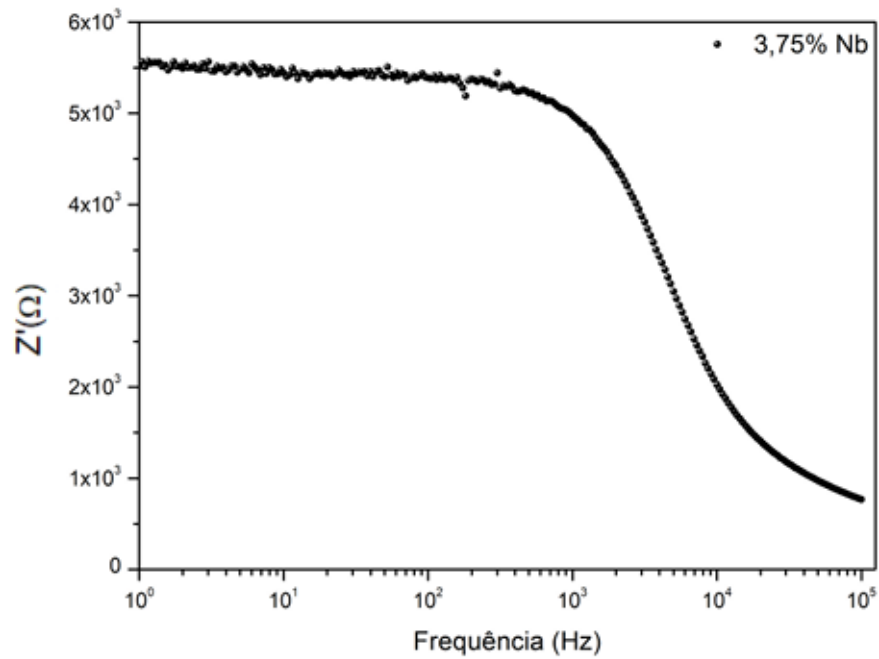


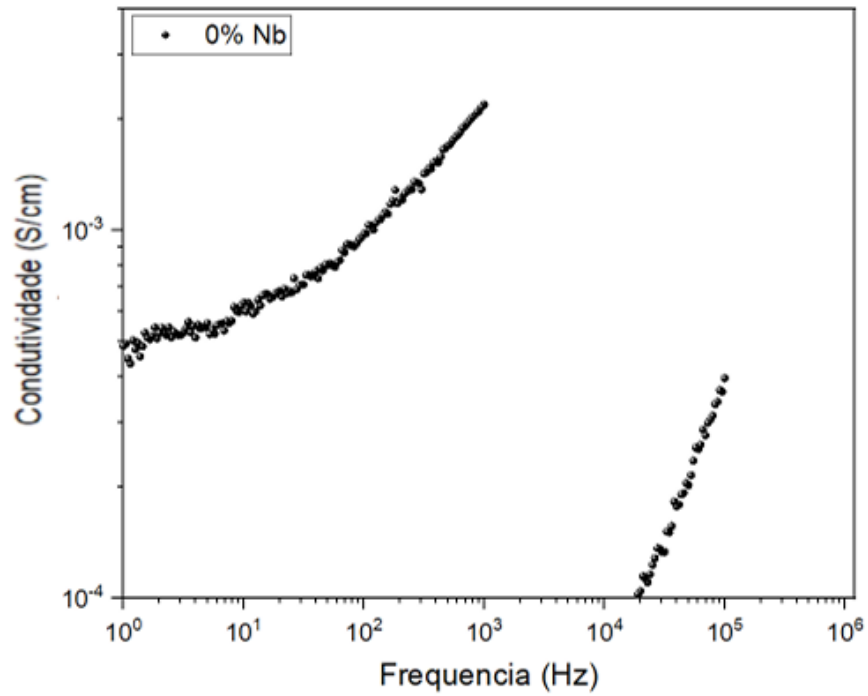
Figura 40: Espectro de impedância real da amostra sinterizada a 1110°C com 3,75% de Nb



Fonte: De autoria própria.

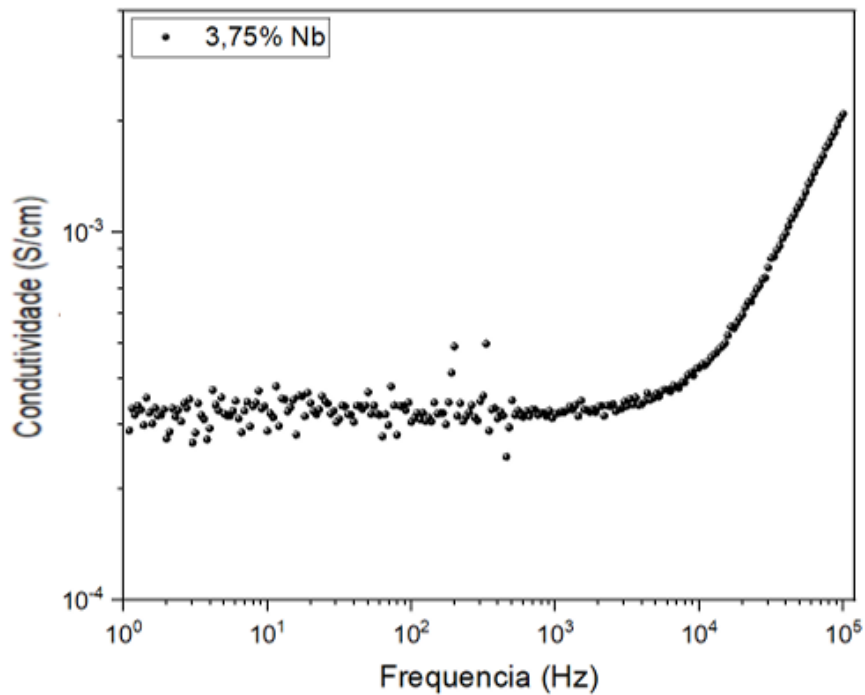
Nas figuras 41 e 42, tem-se as curvas de condutividade, na figura com 3,75% é possível que ocorre o aumento da condutividade para frequências maiores, o que indica uma alta condutividade no grão, enquanto o contorno de grão possui uma menor condutividade.

Figura 41: Condutividade em função da frequência no plano de Bode da amostra sinterizada a 1100°C com 0% Nb.



Fonte: De autoria própria.

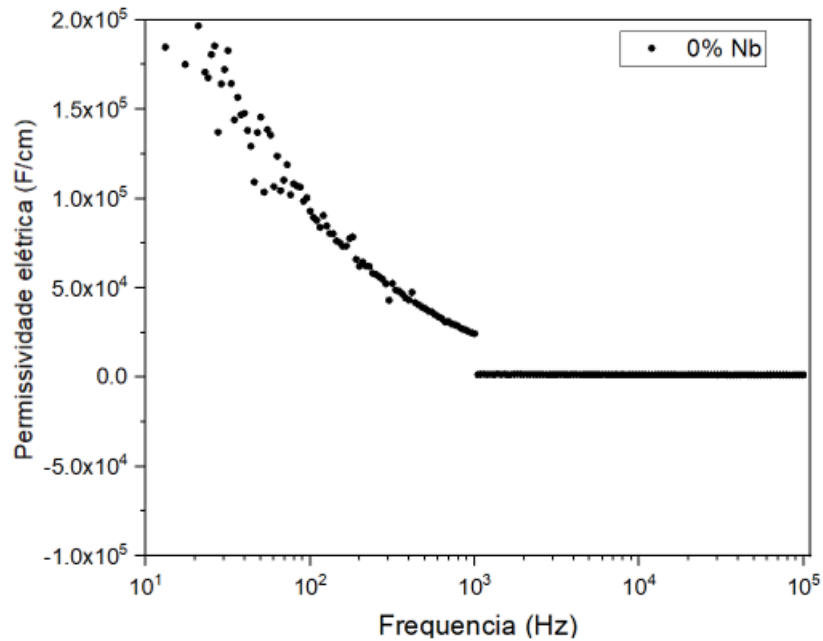
Figura 42: Condutividade em função da frequência no plano de Bode da amostra sinterizada a 1100°C com 3,75% Nb.



Fonte: De autoria própria.

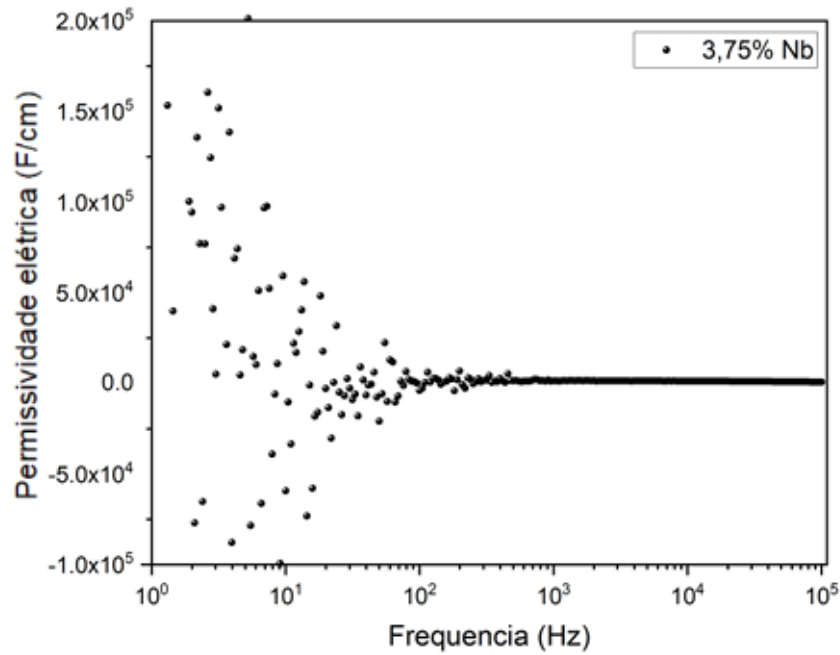
Nas figuras 43 e 44 é possível observar os gráficos da constante dielétrica em relação a frequência, nota-se que para amostra de 0%Nb ocorre uma aumento na permissividade elétrica para o contorno de grãos, enquanto a amostra com 3,75%Nb se mantém constante ao longo da variação da frequência.

Figura 43: Constante dielétrica das amostras sinterizadas a 1100 °C com 0% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

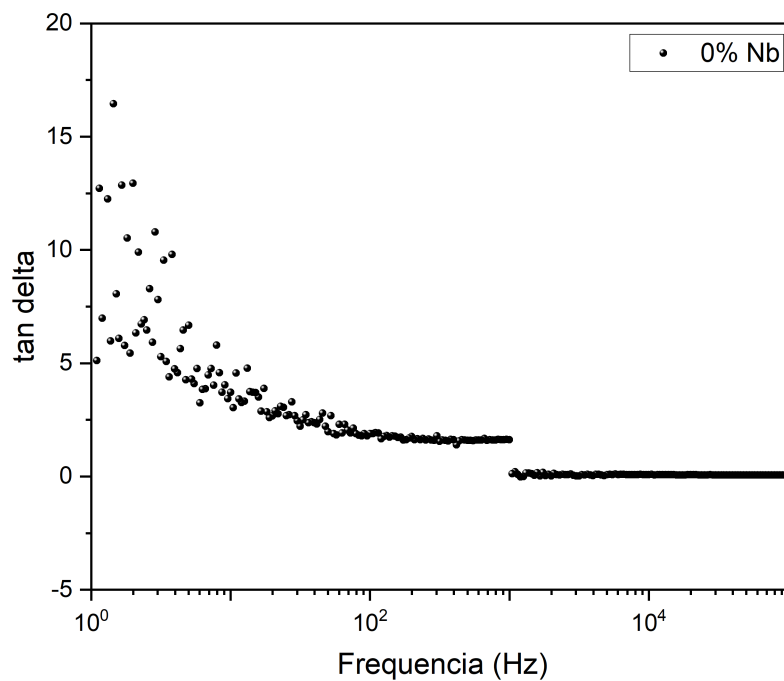
Figura 44: Constante dielétrica das amostras sinterizadas a 1100°C com 3,75% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

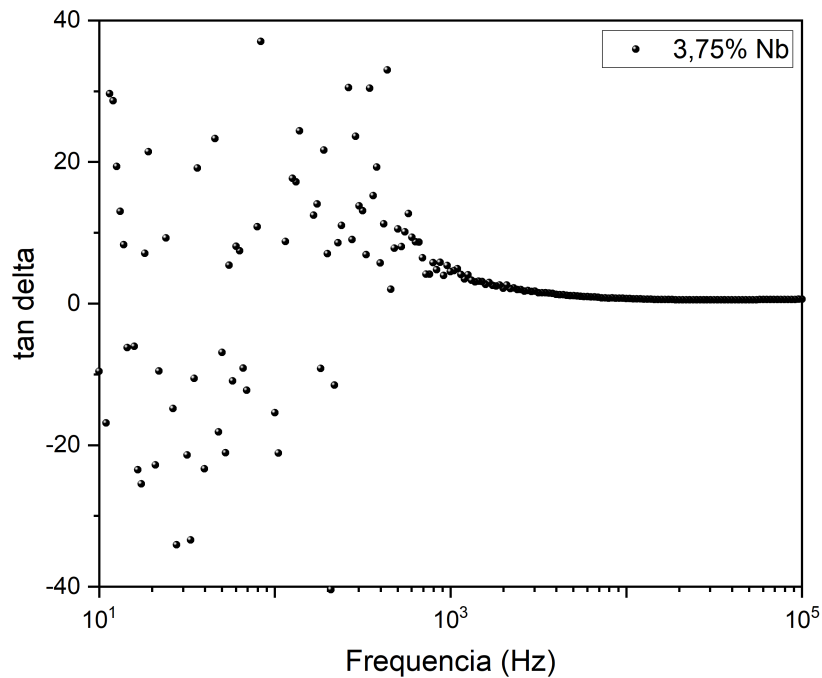
As figuras 45 e 46 retratam a perda dielétrica nas amostras com 0%Nb e 3,75%Nb.

Figura 45: Perda dielétrica das amostras sinterizadas a 1100°C com 0% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

Figura 46: Perda dielétrica das amostras sinterizadas a 1100 °C com 3,75% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

Analisando a tabela 15, é possível afirmar que o material sinterizado a 1100 °C que possui uma maior perda dielétrica é a amostra 3,75%Nb, a qual possui uma perda dielétrica no valor igual a 4.

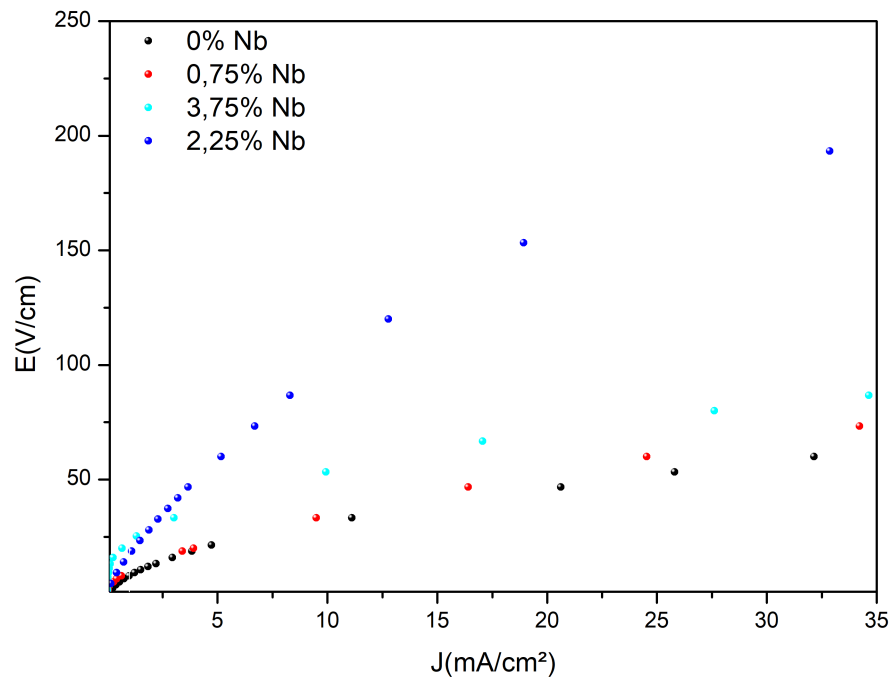
Tabela 15: Permissividade elétrica e perda dielétrica das amostras sinterizadas a 1100 °C a uma determinada faixa de frequência.

Amostras	Frequência (Hz)	Permissividade elétrica (F/cm)	Perda dielétrica
0%Nb	10 ¹	2x10 ⁵	3,0
0%Nb	10 ³	2,5x10 ⁴	2,0
3,75%Nb	10 ¹	-	-
3,75%Nb	10 ³	2,5x10 ⁴	4,0

6.7 ANÁLISE VARÍSTORA

A seguir é possível observar na figura 47 a amostra varistora das amostras sinterizadas a 1050 °C.

Figura 47: Perda dielétrica das amostras sinterizadas a 1100 °C com 3,75% de Nb.



Fonte: De autoria própria.

A tabela 16, trás informações a respeito do coeficiente de linearidade, do campo elétrico de ruptura e da corrente de fuga das amostras. Nota-se que o maior coeficiente de linearidade é encontrado na amostra 2,25%Nb, enquanto a menor corrente de fuga está presente na amostra 3,75%Nb.

Tabela 16: Coeficiente de linearidade (α), campo de ruptura (E_r) e corrente de fuga para varistores de CCTO.

Amostras	α (1mA – 10mA)	E_r (V/cm)	I_f (uA)
0%Nb	1,97	1,20	0,84
0,75%Nb	1,34	1,46	0,41
2,25%Nb	3,23	3,48	0,88
3,75%Nb	1,54	2,43	0,09

7 CONCLUSÃO

No decorrer das análises foi possível observar que o titanato de cobre cálcio que possui adição com nióbio resulta em um material cristalino e multifásico. Ao analisar os resultados obtidos pelo MEV nota-se que conforme houve o aumento da adição de nióbio, nos pós, foi possível observar o alongamento das partículas, além da presença das mesmas em dois tamanhos diferentes, nos bulks ocorreu também a formação de niobatos de cálcio e sinterização líquida das amostras. Através das medições de tamanhos de partículas pelo software ImageJ, observado que ocorria a redução de seu tamanho.

Analisando a impedância percebe-se que a amostra que possui maior perda dielétrica é a amostra sinterizada a 1050°C $2,25\%Nb$, a qual em uma perda de 26, dissipando assim mais energia. Já a amostra que menos dissipa energia, conforme mostrado na tabela 13 é a amostra $3,75\%Nb$.

As amostras que apresentaram melhor resposta não ôhmica foram as amostras sinterizadas a 1050°C com adição de $0,75\%$ e $3,75\%$ de nióbio, estas apresentaram uma resistência equivalente de $85,58K\Omega$ e $108,69K\Omega$ respectivamente. Já as amostras com melhores respostas dielétricas, foram as sinterizadas a 1050°C , com adição de 0% e $2,25\%$ de nióbio, estas tendo um valor de capacitância equivalente igual a $1,37nF$ e $14,81nF$ respectivamente.

Através do gráfico do campo elétrico em função da densidade de corrente é possível afirmar que a amostra com uma melhor coeficiente de linearidade é o bulk contendo $2,25\%$ de nióbio, logo esta possui uma melhor característica varistora. Porém o bulk com menor corrente de fuga é com a adição de $3,75\%$ de nióbio, logo, essa seria a amostra que mais protegeria.

REFERÊNCIAS

ADLER, David; SCHWARTZ, Brian B; STEELE, Martin C. **Physical properties of amorphous materials**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.

A.K. SINGH S. SANGHI, S.K. Srivastava. Effect of Nb Doping on the Electrical and Structural Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [S.l.], 2012.

AMARAL, F et al. Effects of Mn doping on the electrical and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ fibres. **Ceramics International**, [S.l.], v.40, n.10, p.16503–16511, 2014.

BENDER, BA; PAN, M-J. The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Materials Science and Engineering: B**, [S.l.], v.117, n.3, p.339–347, 2005.

BOONLAKHORN, Jakkree; THONGBAI, Prasit. Dielectric properties, nonlinear electrical response and microstructural evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{-xSn}_x\text{O}_{12}$ ceramics prepared by a double ball-milling process. **Ceramics International**, [S.l.], v.46, n.4, p.4952–4958, 2020.

BOROWSKI, Maxim. **Perovskites: Structure, Properties, and Uses**. 1.ed. Cambridge: Nova Science Publishers, 2007.

CALLISTER JR, William D; RETHWISCH, David G. **Callister's materials science and engineering**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2020.

CORTÉS SUÁREZ, Johan Alexander. Análise da resposta dielétrica e varistora de compostos cerâmicos multifásicos à base de $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{-xSn}_x\text{O}_{12}$ ($0, 0 < x < 4, 0$). , [S.l.], 2015.

DE MELLO HILTON ANDRADE, DE BIASI. **INTRODUÇÃO A FÍSICA DOS SEMICONDUTORES**. [S.l.]: Editora EDGARD BLUCHER ITdA., 1943.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [S.l.]: EdIPUCRS, 2007.

DJAFAR, R et al. Dielectric properties of nanocrystalline $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics fabricated from Algerian limestone raw material. **Materials Chemistry and Physics**, [S.l.], v.301, p.127558, 2023.

FLOYD, Thomas L. **Principles of electric circuits**: conventional current version. [S.I.]: Pearson Prentice Hall, 2007.

FORD, JF Shackl. **Introduction to materials science for engineers**. [S.I.]: Macmillan, New York, 1985.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Os compostos do clínquer Portland**: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. 2003. Tese (Doutorado em Ciência da Computação) — Universidade de São Paulo.

GURU, Bhag Singh; HIZIROGLU, Hüseyin R. **Electromagnetic field theory fundamentals**. [S.I.]: Cambridge university press, 2009.

H. HU J. WU, Y. Lin C. Chen W. Liu. Thermogravimetric Analysis of Carbon Dioxide Absorption with Ternary Metal Oxides Derived from Mixed Metal Carbonates. **Journal of Chemistry**, [S.I.], 2018.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; KRANE, Kenneth S. **Fisica 3**. [S.I.]: LTC, 1984. v.3.

HAYT, William; BUCK, John. Engineering electromagnetics. , [S.I.], 2012.

HAYT, William H; BUCK, John A. **Engineering Electromagnetics, eight. Edition**. [S.I.]: McGraw-Hill Companies, 2011.

HE, Jinliang. **Metal oxide varistors**: from microstructure to macro-characteristics. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2019.

HU, Wanbiao et al. Tailoring the nanoscale boundary cavities in rutile TiO₂ hierarchical microspheres for giant dielectric performance. **Journal of Materials Chemistry**, [S.I.], v.20, n.39, p.8659–8667, 2010.

ISHIHARA, Tatsumi. **Perovskite oxide for solid oxide fuel cells**. [S.I.]: Springer Science & Business Media, 2009.

JALAFI, Ilyas et al. Synthesis and characterization of new doped dielectric materials based on CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) applied at high temperature. **Journal of Solid State Chemistry**, [S.I.], v.331, p.124506, 2024.

JENKINS, R. Modern Powder Diffraction. **Reviews in Mineralogy**, [S.I.], 1989.

KASAP, Safa O. **Electronic materials and Devices**. [S.I.]: McGraw-Hill New York, 2006.

KIM, Hui Eun; CHOI, Soon-Mi; HONG, Youn-Woo; YOO, Sang-Im. Improved dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composites using BaTiO_3 -coated powder as precursor. **Journal of alloys and compounds**, [S.l.], v.610, p.594–599, 2014.

KITTEL, Charles; MCEUEN, Paul. **Introduction to solid state physics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.

K.S. SHIVARUDRAIAH K.R. SHIVASHANKARAPPA, N.M. Sreekanth et al. Structural, electrical, and dielectric properties of copper calcium titanate (CCTO) thin films deposited by RF magnetron sputtering technique. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v.730, n.4, p.239–245, 1018.

LI M., Chen J. Factors affecting the stability and ionic conductivity of Na-based perovskite materials. , [S.l.], 2020.

NEAMEN, Donald A; BISWAS, Dhrubesh. **Semiconductor physics and devices**. [S.l.]: McGraw-Hill higher education New York, 2011.

NILSSON, James W; RIEDEL, Susan. **Electric circuits**. [S.l.]: Prentice Hall Press, 2010.

OKUMURA, Riku; OKU, Takeo; SUZUKI, Atsushi. Electronic structures of ABX_3 perovskite crystals with a monovalent copper ion as the A-site cation. **Chemical Physics Impact**, [S.l.], p.100534, 2024.

PAIVA-SANTOS, CO. Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen. **Instituto de Química–UNESP**, [S.l.], 2009.

QUEIROZ, Alfredo; KUROSAWA, Rodrigo; BARRETO, Rodrigo. Difração de Raios-X. **Universidade Federal de São Paulo (USP). Laboratório Avançado de Física Computacional**, [S.l.], 2013.

RAMÍREZ, MA et al. Degradation Analysis of the SnO_2 and ZnO-Based Varistors Using Electrostatic Force Microscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, [S.l.], v.96, n.6, p.1801–1809, 2013.

REZENDE, Sergio Machado. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004.

RIETVELD, Hugo M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, [S.l.], v.2, n.2, p.65–71, 1969.

RIGONI. Síntese e caracterização de perovskitas sem e com dopagem de Nb_2O_5 . **Universidade Estadual de Ponta Grossa**, Ponta Grossa, 2014.

RODRIGUES, A da C; FURTADO, Ana Catarina Siqueira; MAGALHÃES, Marcelo Murad; SOUZA, FIB de. Análise química por espectroscopia de raio-X por dispersão energia (EDS): adaptação aplicada à raízes de dendezeiro (*Eleais guineensis* Jacq.)., [S.l.], 2017.

SANDS, Donald E. **Introduction to crystallography**. [S.l.]: Courier Corporation, 1993.

SEDRA, A; SMITH, KC; CARUSONE, T Chan; GAUDET, V. Microelectronic circuits 8th edition. **Chapter**, [S.l.], v.14, p.1235–1236, 2020.

SHARMA, Shaweta et al. Impact of BST and CCTO on the structural and dielectric study of Sm doped Y type hexaferrites. **Materials Today: Proceedings**, [S.l.], v.74, p.372–376, 2023.

SINGH, Jasprit. **Semiconductor devices**: basic principles. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2000.

SMITH, Andrew E; CALVARESE, TG; SLEIGHT, AW; SUBRAMANIAN, MA. An anion substitution route to low loss colossal dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Journal of Solid State Chemistry**, [S.l.], v.182, n.2, p.409–411, 2009.

SMITH, William F; HASHEMI, Javad. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. [S.l.]: Amgh Editora, 2013.

STREETMAN, Ben G; BANERJEE, Sanjay et al. **Solid state electronic devices**. [S.l.]: Prentice hall New Jersey, 2000. v.4.

SUBRAMANIAN, MA et al. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, [S.l.], v.151, n.2, p.323–325, 2000.

VON HIPPEL, Arthur R; MORGAN, SO. Dielectric materials and applications. **Journal of The Electrochemical Society**, [S.l.], v.102, n.3, p.68Ca, 1955.

ZHAO, Yanhui et al. Effect of dispersant on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders synthesized by oxalate co-precipitation method. **Materials Letters**, [S.l.], v.91, p.187–190, 2013.